“十一五”国家重点图书 中国科学技术大学精品教材

低温物理学

第 2 版

曹烈兆 阎守胜 陈兆甲 编著



中国科学技术大学出版社

责任编辑／赵　磊
封面设计／黄　彦

中国科学技术大学精品教材
“十一五”国家重点图书

低温物理学

定价: 49.00 元

ISBN 978-7-312-02261-6
9 787312 022616 >

上架建议：物理类



中国科学技术大学精品教材

低温物理学

DIWEN WULIXUE

曹烈兆　阎守胜　陈兆甲　编著

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书是在中国科学技术大学和北京大学研究生课程的讲义基础上撰写的. 全书覆盖了低温物理研究的主要领域，共分3篇，12章. 第1篇(1～4)章讲述液体^{4}He和液体^{3}He超流相物理及量子固体(主要是固体^{4}He和固体^{3}He)中的量子现象；第二篇(5～8章)为介观物理，包括无序体系中的电子，扩散区物理，弹道输运以及单电子现象；第3篇(9～12章)介绍低温下固体物理的几个重要研究领域，包括自旋玻璃、重费米子体系和核磁有序以及低温比热.

本书可作为低温物理的研究生和高等学校物理系高年级学生的教学参考书，也可供从事低温物理、凝聚态物理的科研人员参考.

图书在版编目(CIP)数据

低温物理学/曹烈兆，阎守胜，陈兆甲编著. —2版. —合肥：中国科学技术大学出版社，2009.7

(中国科学技术大学精品教材)

"十一五"国家重点图书

安徽省高等学校"十一五"省级规划教材

ISBN 978-7-312-02261-6

Ⅰ.低… Ⅱ.①曹…②阎…③陈… Ⅲ.低温物理学—高等学校—教材 Ⅳ.O51

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第144236号

中国科学技术大学出版社出版发行

地址：安徽省合肥市金寨路96号，邮编：230026

网址：http://press.ustc.edu.cn

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本：710×960 1/16 印张：29.75 插页：2 字数：566千

1999年1月第1版 2009年7月第2版 2009年7月第2次印刷

印数：3001—5500册

定价：49.00元

总　序

2008年是中国科学技术大学建校五十周年.为了反映五十年来办学理念和特色,集中展示教材建设的成果,学校决定组织编写出版代表中国科学技术大学教学水平的精品教材系列.在各方的共同努力下,共组织选题281种,经过多轮、严格的评审,最后确定50种入选精品教材系列.

1958年学校成立之时,教员大部分都来自中国科学院的各个研究所.作为各个研究所的科研人员,他们到学校后保持了教学的同时又作研究的传统.同时,根据"全院办校,所系结合"的原则,科学院各个研究所在科研第一线工作的杰出科学家也参与学校的教学,为本科生授课,将最新的科研成果融入到教学中.五十年来,外界环境和内在条件都发生了很大变化,但学校以教学为主、教学与科研相结合的方针没有变.正因为坚持了科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合的方针,并形成了优良的传统,才培养出了一批又一批高质量的人才.

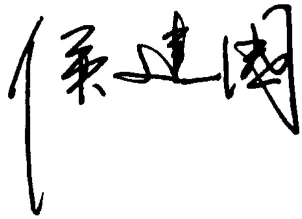
学校非常重视基础课和专业基础课教学的传统,也是她特别成功的原因之一.当今社会,科技发展突飞猛进、科技成果日新月异,没有扎实的基础知识,很难在科学技术研究中作出重大贡献.建校之初,华罗庚、吴有训、严济慈等老一辈科学家、教育家就身体力行,亲自为本科生讲授基础课.他们以渊博的学识、精湛的讲课艺术、高尚的师德,带出一批又一批杰出的年轻教员,培养了一届又一届优秀学生.这次入选校庆精品教材的绝大部分是本科生基础课或专业基础课的教材,其作者大多直接或间接受到过这些老一辈科学家、教育家的教诲和影响,因此在教材中也贯穿着这些先辈的教育教学理念与科学探索精神.

改革开放之初,学校最先选派青年骨干教师赴西方国家交流、学习,他们在带回先进科学技术的同时,也把西方先进的教育理念、教学方法、教学内容等带回到中国科学技术大学,并以极大的热情进行教学实践,使"科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合"的方针得到进一步

深化，取得了非常好的效果，培养的学生得到全社会的认可.这些教学改革影响深远，直到今天仍然受到学生的欢迎，并辐射到其他高校.在入选的精品教材中，这种理念与尝试也都有充分的体现.

中国科学技术大学自建校以来就形成的又一传统是根据学生的特点，用创新的精神编写教材.五十年来，进入我校学习的都是基础扎实、学业优秀、求知欲强、勇于探索和追求的学生，针对他们的具体情况编写教材，才能更加有利于培养他们的创新精神.教师们坚持教学与科研的结合，根据自己的科研体会，借鉴目前国外相关专业有关课程的经验，注意理论与实际应用的结合，基础知识与最新发展的结合，课堂教学与课外实践的结合，精心组织材料、认真编写教材，使学生在掌握扎实的理论基础的同时，了解最新的研究方法，掌握实际应用的技术.

这次入选的50种精品教材，既是教学一线教师长期教学积累的成果，也是学校五十年教学传统的体现，反映了中国科学技术大学的教学理念、教学特色和教学改革成果.该系列精品教材的出版，既是向学校五十周年校庆的献礼，也是对那些在学校发展历史中留下宝贵财富的老一代科学家、教育家的最好纪念.



2008年8月

序　言

本书第二版在 1999 年出版的第一版基础上作了些修改和增删.每篇的改动在各篇内容介绍的后面给出.

低温物理学作为物理学中的重要分支始于 20 世纪初.荷兰物理学家 Kamerlingh Onnes 于 1908 年液化了氦气,并在 1911 年发现了超导现象.此后超导电性一直是低温物理研究的活跃领域.另一方面,液体^{4}He 的超流相变也于 1927 年被发现.从此超导电性和超流动性的研究互相促进、相得益彰,成为低温物理研究的两大领域.鉴于超导电性的中文著作已有几个版本出版,本书将不涉及超导电性内容.

本书的第 1 篇介绍量子液体——液体^{4}He 与液体^{3}He 的超流动性、^{4}He 和^{3}He 的混合液及量子固体——固体^{4}He 和^{3}He 的基本性质和理论描述.液氦和固氦的原子间相互作用相对较弱,它们很纯净,一直是凝聚态物理研究的模型多体系统,有助于对强相互作用体系复杂行为的了解,对元激发描述、相变理论的建立和量子统计理论的验证起着重要的作用.

第二版的修改中删去了 2.8.1 和 2.8.2 节,加了 2.9 节——超流^{3}He 的 Josephson效应,这是第一版中没有涉及的,是近几年做出的实验结果.在第四章中删去了 4.5.3 中部分内容,增加了 4.5.5 小节——扭摆的实验,这也是近来固氦研究的热门课题.4.6 节重新改写了,增加了新的研究成果.

20 世纪 80 年代初随着科学技术的发展和微加工技术的进步,加上不难获得的极低温条件,又出现了一个新的学科领域——介观物理.它所研究的体系尺度介于微观尺度和宏观尺度之间.由于它在基础研究上的重要性,以及涉及电子器件尺寸进一步减小的下限,新型电子器件出现的可能性,从而具有重要的应用背景,受到人们广泛关注.本书在第 2 篇中介绍了介观物理研究的内容.从人们对无序电子体系的认识出发,讲述了介观物理出现的物理背景,并介绍了弱局域电性,普适电导涨落,正常金属环中的持续电流,弹道输运区,量子点接触的电导量子化等新的物理现象.并讨论了基于库仑阻塞的单电子隧穿现象.

本书 1999 年版中讲述的是介观物理入门所需的基本知识和概念,第二版在行文和解说方面作了一些修改,使之更准确易懂一些.内容方面未做增添,相反地删去了相对而言并不那么重要、且用较少的文字难于讲得清楚明白的 8.3.2 小节.对很多新的发展,读者可参阅近期的评述文章.

第3篇为低温下固体的性质.我们仅选择低温物理研究的几个重要领域予以介绍.自旋玻璃是一种取向无序的自旋系统.随着温度的降低,磁矩之间的铁磁和反铁磁相互作用的竞争结果,最后冻结为自旋玻璃态,它不同于铁磁或反铁磁有序态,但却具有类似长程有序的合作行为,因而表现出许多特殊性质和规律.对它的研究将对其他类自旋玻璃体系和更多的复杂体系的理解有很大帮助.重电子金属是当前凝聚态物理和低温物理最重要的研究领域之一,它是强关联电子系统.由于Kondo相互作用和RKKY相互作用竞争的结果,重电子金属可能存在多种基态,如反铁磁、铁磁、超导、顺磁费米液体、非费米液体、绝缘体,因而为研究量子相变、非费米液体行为、非常规超导机制、超导与磁有序共存等重要基础凝聚态物理课题提供极好的研究对象.在本书初版发行后,国际上这一领域的研究有很大进展,在大量实验事实的基础上提出了不少新的机制、模型和物理解释.作者根据最新发表的学术论文及综述文章,在第二版的修订中重新写了这一章.书中一些观点和说法不一定是最终的结论,只反映目前研究的深度,仅供读者参考.低温下固体的比热是理解相变和低能激发态等性质的有力工具.本章对不同的元激发对比热的贡献作了较仔细的介绍.近年才在实验上实现金属中核自旋系统的自发有序.由于核自旋系统在极低温下与电子和晶格系统隔离,因而理论上计算较为简单,从而可检验理论,并对磁相互作用有更深入的了解.

本书的分工为:曹烈兆撰写第1、2、3、4和12章;阎守胜撰写第5、6、7、8章;陈兆甲撰写第9、10、11章.虽然作者对所写部分的内容做过一些研究工作,但毕竟涉及面很窄,所以大部分内容参考国外已有著作和原始文献.本书主要是为凝聚态物理的大学本科生和研究生写的,所以内容着重于基本原理的介绍和现象的理解,一些实验的细节和更深入的内容未多涉及,有兴趣的读者可参考每篇后列出的文献.

本书采用国际单位制(SI).但目前国际上还通用我们熟悉的其他单位.当在图表中出现非国际单位时,我们仅乘上一个系数,带来的不便之处望读者包涵.对书中可能出现的错误和不妥之处欢迎读者指正.

作者

2007年冬

目　次

第2篇 介观物理

第3篇 低温下固体的性质

第 1 篇　量子液体和量子固体

第 1 章　液体^{4}He 的超流动性

1.1　^{4}He 相图和 λ 相变

氦在自然界存在三种同位素：^{3}He，^{4}He 和^{6}He. 由于^{6}He 的半衰期仅为 0.82 秒，所以我们主要的研究对象是^{3}He 和^{4}He. 氦在低温物理中很重要，它起初是作为达到极低温的工作介质. 后来发现液态氦具有许多反常的性质，它远远超过了氦作为达到极低温工作介质的重要性.

^{4}He 是在 1868 年一次日全食中发现的. 氦在大气中的含量很低，其体积浓度仅为 5×10^{-6}. ^{4}He 气体通常是从天然气中获得的. 1908 年荷兰物理学家 Kamerlingh Onnes 首次液化了^{4}He，得到液态^{4}He. ^{4}He 的临界点 $T_c = 5.20$ K，$p_c = 0.28$ MPa，在一个标准大气压(0.101 325 MPa)下的沸点为 4.215 K. ^{4}He 的相图表示在图1.1 中[1]. 在常压下，液体^{4}He 当温度降至绝对零度也不会变成固体，所以人们称液体^{4}He 为永久液体. 液体^{4}He 的这种特性只能从量子力学的观点解释.

在一般的物质中，凝固点是由范德瓦尔斯力和热运动之间的平衡来决定的. 吸引力企图把分子堆积到一个规则的结晶晶格，而热运动却企图破坏一个有序的排列. 由于氦是单原子分子，它的分子要比其他任何元素组成的分子都小，范德瓦尔斯力也比其他物质都弱. 对于力的平衡就必须把通常忽略掉的零点能考虑进去. 零点能量可以从量子力学的测不准关系估计. $\Delta p \cdot \Delta x \approx h$，$\Delta x$ 可以看成相邻两个原子之间的距离 a，若令 $a^3 = V_a$，则

$$E_0 = \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{h^2}{2mV_a^{2/3}}.$$

E_0 和 $V_a^{1/3}$ 的关系由图 1.2 中的 Ⅰ 表示. 图中曲线 Ⅱ 是范德瓦尔斯力所引起的液体势能曲线，Ⅲ 代表两者之和. 曲线 Ⅳ 是固体势能曲线与零点能之和. 从曲线 Ⅲ 可看到，由于零点能的作用使位谷向右移动，增加了原子之间的间距，它的摩尔体积增

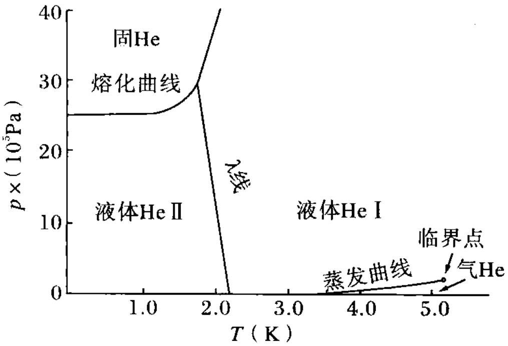


图 1.1 ^{4}He 相图

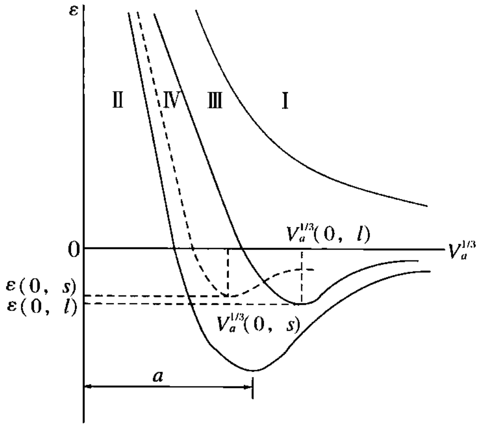


图 1.2 氦原子之间相互作用能量

加了.实验上测出的液体^{4}He的平衡体积比以上方法计算的体积还要大3倍.再比较曲线Ⅲ和Ⅳ,$\varepsilon(0,l)<\varepsilon(0,s)$,稳定的是液态.所以液体^{4}He直至绝对零度仍保持液态[2].

为了使液体^{4}He固化,只有采用加压的方法让原子间距离缩小.图1.1中给出了熔化曲线.在 $T=0$ K 时,$p\approx2.5$ MPa.

当液体^{4}He的温度降到2.17 K时,液体的密度出现一个极大值,这表示在图1.3中.介电常数在此温度也出现明显的极大值,见图1.4.这表明在此温度发生了某种相变.为了确定相变的性质,Keesom在1932年测量了相变潜热,结果发现小于 8.36×10^{-6} J·kg^{-1},这已在当时测量误差范围之内,排除了一级相变的可能性.

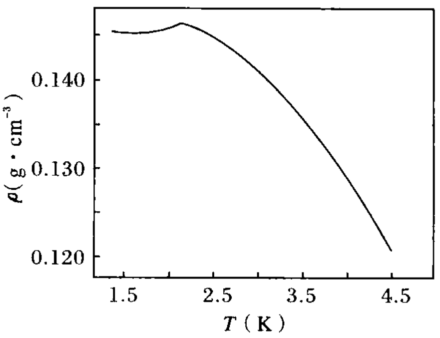


图 1.3 在饱和蒸汽压下液体^{4}He的密度

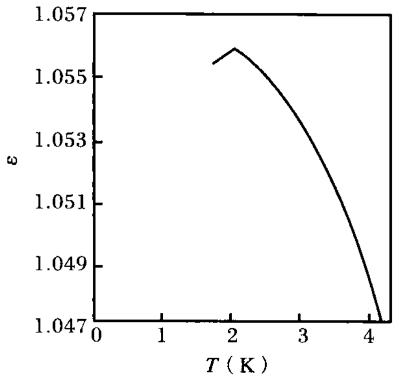


图 1.4 液氦的介电常数

比热测量值在图 1.5 中给出，在 $T=2.17$ K 附近出现比热跳跃. 这就可以肯定在液体^{4}He 中发生的是一类二级相变. 由于比热曲线的形状像“λ”，所以也称 λ 相变. 另一个表征二级相变的量是膨胀系数，它在相变点也应存在跳跃. 膨胀系数的值可从图 1.3 中的密度测量值得到，表示在图 1.6 中. 在相变点以上，膨胀系数是正的，在相变点以下，膨胀系数为负. 但当 $T<1.2$ K，膨胀系数又变为正值，不过绝对值很小. 液体^{4}He 的比热和膨胀系数在相变点附近的精确测量对二级相变理论的发展起了重要的作用，我们在下面再作进一步的讨论.

通常把相变点的温度称为 T_λ，当 $T>T_\lambda$，称液体 He Ⅰ；当 $T<T_\lambda$，称液体 HeⅡ. 为了明确 HeⅠ和 HeⅡ之间的转变是否是某种结构相变，人们曾做了 X 射线衍射实验、中子衍射实验，均未发现结构上的变化.

在饱和蒸汽压下，T_λ 的精确值为 2.1720 K.

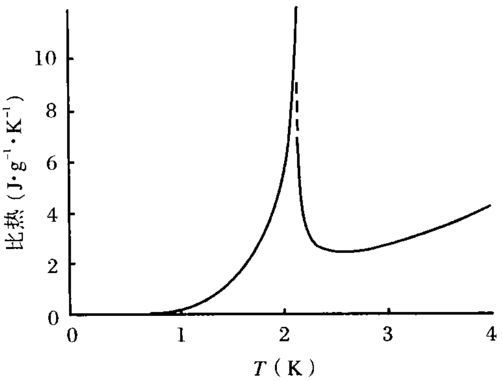


图 1.5　在饱和蒸汽压下液体^{4}He 的比热

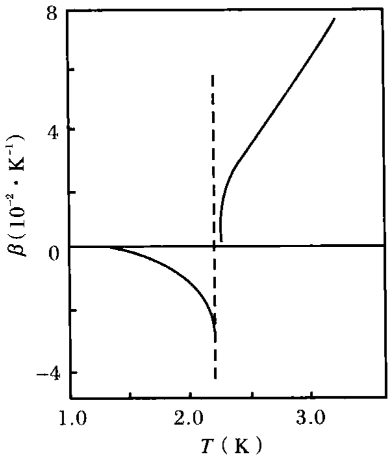


图 1.6　在饱和蒸汽压下液体^{4}He 的膨胀系数

在液体^{4}He 中发生的二级相变并不是孤立的相变现象. 它和气液临界点的相变、合金中的有序-无序相变、铁磁相变、反铁磁相变及其他二级相变具有共同的特征. 在实验上总结出了一套规律：临界指数和标度律. 当温度或其他外参量逼近临界点（如^{4}He 中的 T_λ）时，有序度参量、比热等以何种速度变化，就以不同的临界指数来表示. 临界指数之间的关系称标度律，历史上对不同的相变提出了不同的理论，在实验精度不高的情况下还符合. 随着实验精度的提高，实验与理论产生了矛盾，在平均场理论基础上建立的相变理论不能解释. 直至 1971 年 K. G. Wilson 用重正化群理论解决了二级相变的问题，由此他在 1982 年获得诺贝尔物理学奖. 有

关二级相变的理论和发展可参考文献[3].

^{4}He 的 λ 相变是检验理论预言的最佳对象. 液氦样品纯、无机械应力，在重力场中，当密度接近 λ 点时无显著的空间变化. 理论预言在饱和蒸汽压下比热和温度的关系由下式给出

$$C_{svp} = B + (A/\alpha)t^{-\alpha}(1 - Dt^{1/2}).$$

其中，$t = |(T/T_\lambda) - 1|$，B, A, α 和 D 为常数.

T_λ 附近的比热测量值表示在图 1.7 中[4]. 为了和理论比较，温度坐标用对数

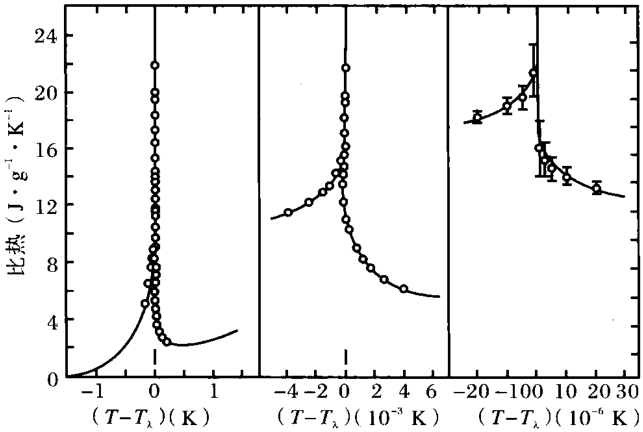


图 1.7　T_λ 附近的比热

$\lg t$，这在图 1.8 中给出，其中图 1.8(a)是 1971 年测量的结果；图 1.8(b)是 1983 年的测量结果[5]，更接近于 $T_\lambda(t = 10^{-8})$，并对重力效应作了修正. 所谓重力效应是指被测量的液氦在容器中有一个高度，T_λ 是压强的函数，由于容器中液氦的上部和下部的压强有小的差异，样品底部的 T_λ 值小于样品顶部的 T_λ. 在一个小的温度范围内，HeⅠ处在底部，HeⅡ浮在顶部. 所以液氦样品的高度对比热测量有影响，在精确的测量中要对此进行修正，这就是重力效应修正. 图 1.8(b)的曲线在 $10^{-8} \leqslant t \leqslant 10^{-3}$ 范围内给出下面的值

$$428.3 - 439.8t^{0.014}(1 - 0.022t^{1/2}), \quad (T > T_\lambda),$$

$$427.7 - 415.6t^{0.014}(1 - 0.020t^{1/2}), \quad (T < T_\lambda).$$

比热的单位为：$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. 这和上述重正化群理论预言的公式是一致的. 其中 $A/\alpha = -439.8$ 和 -415.6，$\alpha = -0.014$. 这里要提及的是 Landau 的二级相变理论给出的 $\alpha = 0$. 上面给出的数值公式并没有像图 1.8 中的 lg 项，但如果把 $t^{-\alpha}$ 用 $\exp(-\alpha \ln t)$ 来表示，且 $|\alpha \ln t| \ll 1$，用级数展开，则 $t^{-\alpha} \approx 1 - \alpha \ln t$. 从上面可看出，

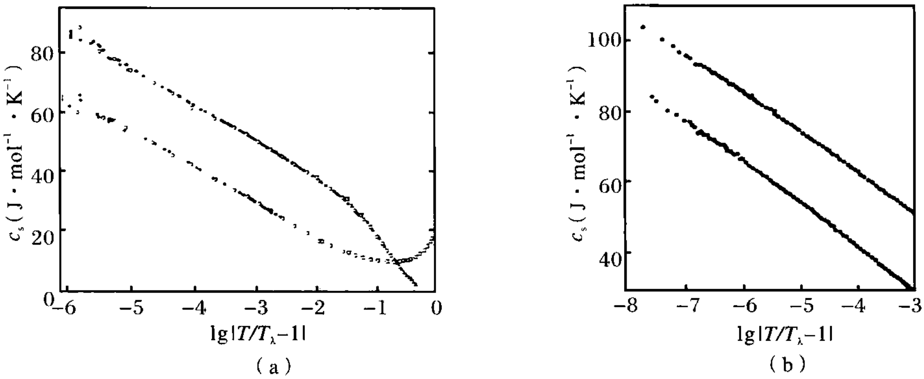


图 1.8　液体^{4}He 在饱和蒸汽压下 T_λ 附近的比热

两图中上支代表 $T<T_\lambda$；下支代表 $T>T_\lambda$

液氦的 λ 相变的实验测量给理论以强有力的支持. 液氦比热在 T_λ 附近的对数行为也被其他物理量所证明. 如 T_λ 附近的等压热膨胀系数的测量同样可以用比热类似的公式拟合,这在图 1.9 中给出.

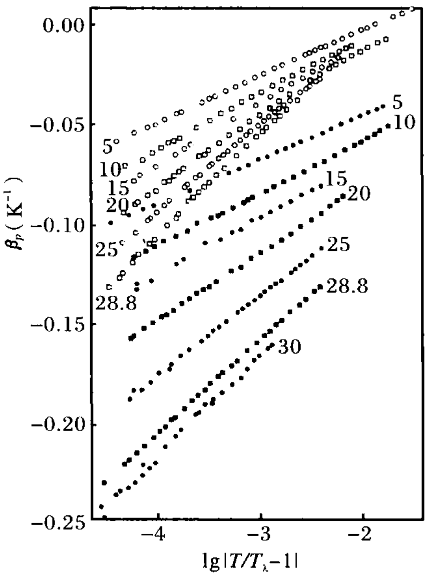


图 1.9　定压热膨胀系数 β_p 在七个压强下与 $\lg\left|\dfrac{T}{T_\lambda}-1\right|$ 的关系

实心符号代表 He Ⅱ 的值；空心符号代表 He Ⅰ 的值

1.2 液体 HeⅠ和液体 HeⅡ

λ线以上的液体为液体 HeⅠ,它的动力学性质与正常经典液体的性质无多大差别.虽然没有严格的理论来描述它,但凝聚气体模型计算的结果与液体 HeⅠ的实验测量值符合得比较好.

液体 HeⅠ的粘滞系数 η 在饱和蒸汽压下是一个常数,与温度无关. $\eta = 35\times10^{-4}$ mPa·s.在常密度下测量的粘滞系数与温度的关系表示在图 1.10 中.除 λ 点附近变化较大外,低密度时,η 随温度下降而减小;高密度时,η 随温度下降而增加.这和液体氩的实验结果类似.用凝聚气体模型计算液氩的 η 值与实验值符合很好.

液体 HeⅠ的热导率比较小,约 10^{-4} W·cm^{-1}·K^{-1}.它的实验测量值与气体^{4}He的热导率一起在图 1.11 中给出.除绝对值比气体^{4}He大些外,完全和气体类似.

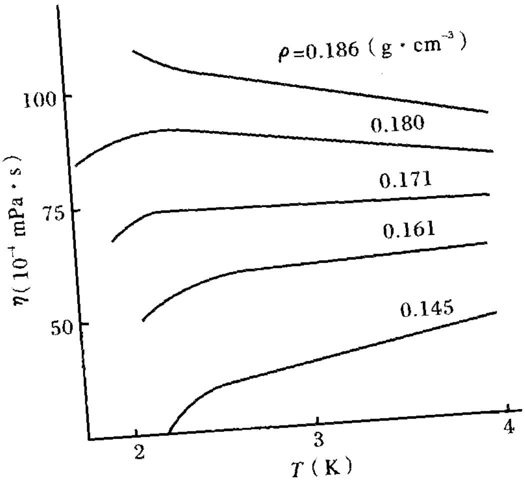


图 1.10 常密度下液体 HeⅠ的粘滞系数

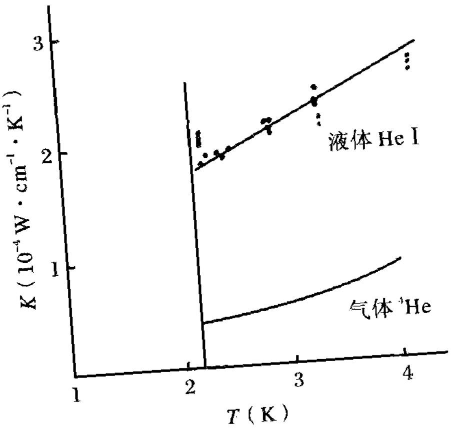


图 1.11 液体 HeⅠ和气体^{4}He 的热导率

气体动力学理论给出热导率 K、粘滞系数 η 和定容比热 c_V 的关系为 $K/\eta c_V = 2.5$.此关系对液体 HeⅠ也近似成立.如:$T = 2.8$ K和 4.0 K 时,比值分别为 2.6

和3.2.

液体HeⅠ对声波的吸收系数也能用经典气体中的声吸收的公式,即Stokes-Kirchhoff公式描述

$$\alpha=\frac{2\pi^2 f^2}{\rho c^2}\left[\frac{4}{3}\eta+(\gamma-1)\frac{K}{c_p}\right].$$

式中,f是声频率,c是声速,ρ是气体密度,$\gamma=c_p/c_V$,c_p为定压比热.
令

$$\alpha_r=\alpha\left/\frac{2\pi^2 f^2}{\rho c^2}\right.,$$

则

$$\alpha_r=\frac{4}{3}\eta+(\gamma-1)\frac{K}{c_p}.$$

用HeⅠ的数据代入,在$T=3$ K和4 K,计算值为92和104,而实验值分别为102和97,符合得相当好.

所以,液体HeⅠ除了零点能比较重要,必须加到液体的分子动能上去以外,均类似于经典粒子的凝聚气体.

λ线以下的范围称液体HeⅡ,它具有很多反常性质,是本章主要讨论的内容.本节将叙述液体HeⅡ的几个基本实验性质,为二流体模型的建立和深入讨论作基础.

1.2.1 粘滞系数和超流动性

历史上测量液体的粘滞系数η有三种等价的方法:(a) 泊肃叶方法;(b) 扭转圆盘法;(c) 同心圆筒法.其原理表示在图1.12中.

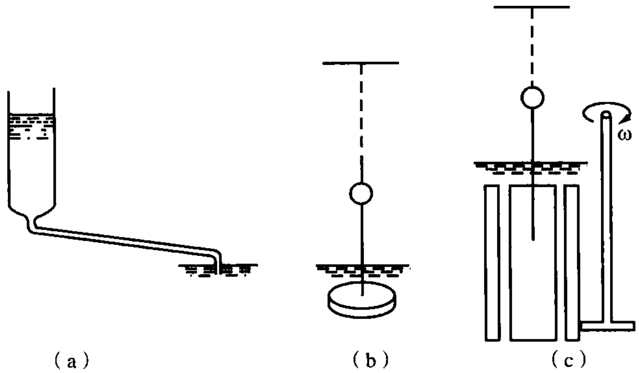


图1.12 测量液氦粘滞系数的三种方法

(a) 泊肃叶法;(b) 扭转圆盘法;(c) 同心圆筒法

泊肃叶(Poiseuille)方法是测量流体在窄通道中的体积流速 $\dot{V}$. 通道两端的压差为 Δp,通道的半径为 a(通常用圆截面的毛细管),液体流动处于层流情况,则 η 可从下式得到

$$\dot{V}=\frac{\pi a^4}{8\eta}\frac{\Delta p}{l}\quad (\mathrm{cm^3\cdot s^{-1}}).$$

式中,l 为毛细管长度. 测出的 η 值是 HeⅠ的 η 的 10^{-11} 倍[6]. 实际上用此法测量的 HeⅡ粘滞系数等于零,由此称液体 HeⅡ为超流液体,或称它具有超流动性. 从实验中还发现,体积流速与压差 Δp 无关;而毛细管的直径越小,流速反而越大. 测量值由图 1.13(a)给出.

扭转圆盘法是测定用线悬挂的圆盘绕轴线扭转振荡的衰减. 盘在 HeⅡ中的阻尼正比于 η,阻尼与粘滞系数有相同的温度依赖关系,结果表示在图 1.13(b)中.

同心圆筒法用两个同心的中空圆筒,内筒挂在扭转丝上,让外筒以常角速度旋转,内筒将经受一个扭转力矩,它的大小与 η 和 ω 成正比,测量值由图 1.13(c)给出.

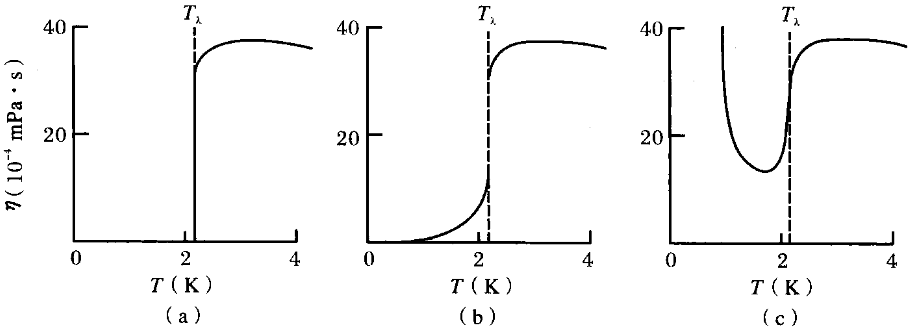


图 1.13　液体^{4}He 的粘滞系数

(a) 泊肃叶方法;(b) 扭转圆盘法;(c) 同心圆筒法

对常规液体而言,包括 HeⅠ,以上三种方法测出的 η 值应相同. 但对 HeⅡ却得到三种不同的结果,下面我们将用二流体模型来解释.

与液体 HeⅡ的超流动性相关的现象称为"氦膜爬行". 演示装置表示在图1.14中. 当一个试管或烧杯放入液体 HeⅡ池中,试管中的液面低于液池液面时,液池中的液氦将沿外壁通过表面膜流入试管,直至两液面相平,如图 1.14(a). 而当试管中的液面高于液池,液体就从试管流向液池. 甚至当试管离开液面,液氦会沿着外壁滴入液池,直至流尽,如图 1.14(b). 氦膜爬行的原理将在后面介绍.

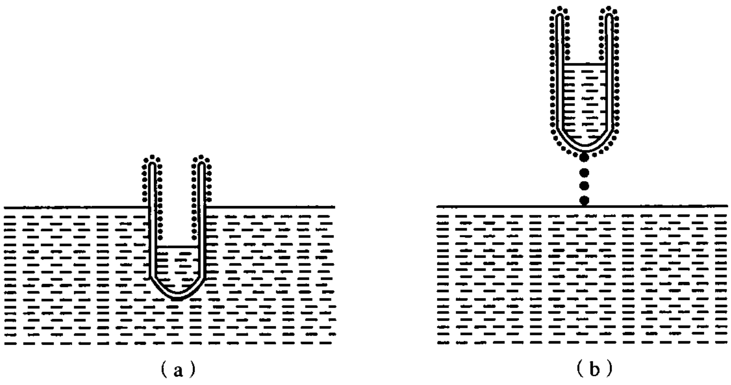


图 1.14 氦膜爬行的演示实验

1.2.2 热导

液体 HeⅡ中的热导非常高,这个现象很早就被发现了.当温度降到 λ 点以下时,原来沸腾着的液氦突然变得很平静.这是由于 HeⅡ的高热导使底部吸收的热量迅速传至表面,以表面蒸发代替沸腾之故.液体 HeⅡ的热导要比银或铜高几千倍.实验上测量HeⅡ的热导出现了复杂的情况,它与样品的形状和温差大小有关.所以热导率的概念在液体 HeⅡ中意义就不大了.图 1.15 给出在很长的毛细管中测量热导的结果.在 1.8 K 出现一个极大值(一些大型磁体的冷却使用 1.8 K 制冷机,就是此原因),且热流密度与$(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)^{1/3}$成正比,对应于热流较大的情况.如果热流比较小,实验表明热流与 $\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$ 成正比,此范围称为“线性范围”.

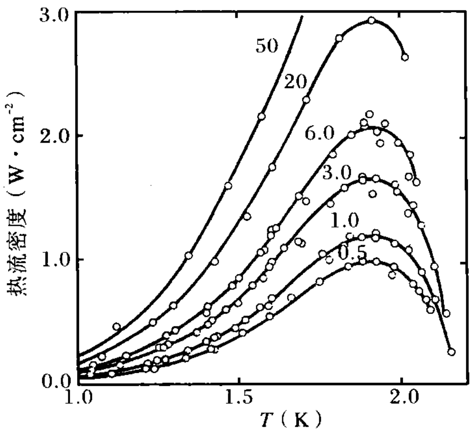


图 1.15 在 1 mm 直径的毛细管中热流密度和温度的关系

图中曲线上方的数值表示不同的温度梯度($\times10^{-3}$ K·cm^{-1})

1.2.3 热-机械效应

两个容器 A 和 B,中间用一根很细的毛细管连接(实验中通常在毛细管中插入一根不锈钢丝,这样对普通液体而言就无法通过),实验装置见图 1.16.开始时两

个容器都装满液体HeⅡ,液面高度相等且温度相等.现在加一个过压Δp在容器A上,HeⅡ可以通过毛细管流至容器B,且A的温度高于B的温度,温差ΔT,此效应称为"机械-热效应".然后把过压去掉,两容器又恢复至初始状态.下面做第二个实验.在容器B中加一个热量使其温度上升ΔT,则A中的液体会流至B中,形成一个压差Δp,此效应称为"热-机械效应",有时也称"喷泉效应",其演示装置表示在图1.17(a)中,装置图1.17(a)的下端是开有小孔的玻璃泡,中间填上金刚砂粉末,上下用棉花填上,泡的上端是向上开口的毛细管.当辐射热照到玻璃泡上时,液氦将从上端喷射出去,可高达几十厘米.机械-热效应的演示装置表示在图1.17(b)中.一个下端开口的玻璃杜瓦,底部装有金刚砂粉末.当杜瓦下降至液池,HeⅡ进入杜瓦,从里面的温度计测出杜瓦内液氦的温度比液池低10^{-2} K;而当杜瓦升至液池之上,液氦从杜瓦流出,杜瓦内液体温度又升高10^{-2} K.

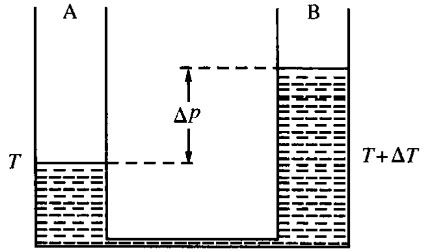


图1.16　热-机械效应的实验示意图

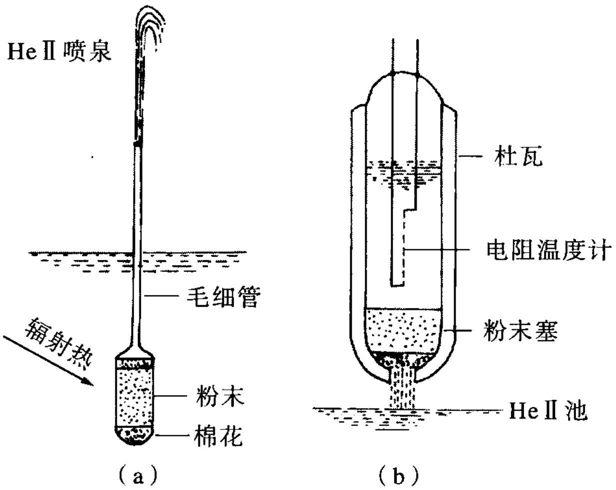


图1.17　喷泉效应装置(a)和机械-热效应装置(b)

1.2.4　比热

液体HeⅡ的比热测量对研究热激发的类型是很重要的.图1.18给出T_λ以下的比热测量结果.当$T<0.6$ K,比热与T^3成正比,在0.6 K与1.4 K之间,比热正比于$T^{6.2}$.实验数值为$c=0.02T^3(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}})$,当$T<0.6$ K;$c=0.1T^{6.2}(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}})$,当$0.6\ \mathrm{K}<T<1.4$ K.

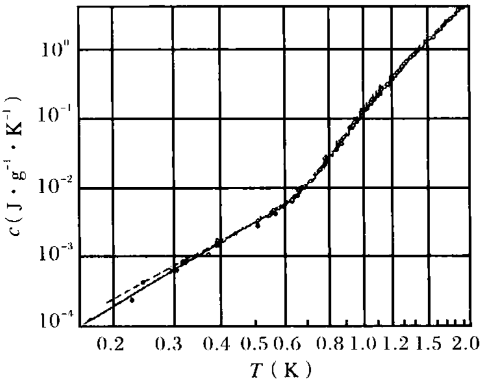


图1.18　HeⅡ的比热

1.3　二流体模型和HeⅡ的性质

液体HeⅡ的反常性质无法用普通液体的概念来解释,必须提出新的理论.由于液体HeⅡ的行为相当复杂,这里主要讨论"线性范围"内的性质,即热流和质量流不太大的情况.

1.3.1　二流体模型

1940年前后Tisza首先提出液体HeⅡ由正常液体和超流液体两部分组成,解释了很多HeⅡ的实验性质.差不多在同时,Landau从量子流体力学角度独立地提出了更完善的二流体模型.

二流体模型假设液体HeⅡ的行为像两种自由混杂的流体的混合物,相互之间无

粘滞作用，一个叫正常流体，一个叫超流体，它们有各自的密度 ρ_n 和 ρ_s，且 $\rho_n+\rho_s=\rho$，这里 ρ 是通常的液氦密度. ρ_n 和 ρ_s 均是温度的函数，$T=0$ K 时，$\rho_n=0$，$\rho_s=\rho$；$T=T_\lambda$ 时，$\rho_n=\rho$，$\rho_s=0$. 在 0 至 T_λ 之间，随温度增加，ρ_n 增加，ρ_s 减小. 模型又假定超流部分不携带熵，不呈现粘滞性和湍性. 超流部分的速度 $\boldsymbol{v}_s$ 满足无旋条件

$$\nabla\times\boldsymbol{v}_s=0.$$

正常流体有粘滞性，它的熵等于液体的熵. 归纳起来为

正常流体：$\rho_n(T)$，$\eta=\eta_n(T)$，$S_n=S_{He}$；

超流体：$\rho_s(T)$，$\eta=0$，$S_s=0$.

1.3.2 流体动力学方程

下面根据 Landau[7] 给出的二流体模型，导出两种流体的运动方程.

由二流体模型的假设得

$$\rho=\rho_n+\rho_s. \tag{1.1}$$

设单位体积液氦的动量为 $\boldsymbol{j}$，正常流体的速度为 $\boldsymbol{v}_n$，超流体的速度为 $\boldsymbol{v}_s$，则有

$$\boldsymbol{j}=\rho_n\boldsymbol{v}_n+\rho_s\boldsymbol{v}_s, \tag{1.2}$$

同时连续性方程给出

$$\mathrm{div}\boldsymbol{j}=-\frac{\partial\rho}{\partial t}. \tag{1.3}$$

假如忽略二次效应，作为一级近似，则由于压强 p 引起的液氦的速度遵守 Euler 方程

$$\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad})\boldsymbol{v}=-\frac{1}{\rho}\mathrm{grad}p.$$

如果忽略上式中的速度二次方项，这在很多实验中是可以的，那么上述方程可简化为

$$\frac{\partial\boldsymbol{j}}{\partial t}=-\mathrm{grad}p. \tag{1.4}$$

假定不考虑粘滞性，两个流体的运动是可逆的，因此熵要守恒，得到以下方程

$$\frac{\partial(\rho S)}{\partial t}=-\mathrm{div}(\rho S\boldsymbol{v}_n), \tag{1.5}$$

其中，S 是每克液体的熵，则 ρS 为单位体积的熵.

下面要寻找超流体的运动方程. 首先要找出作用在超流体上面的力，这可以从内能的变化来求，因为

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+G\mathrm{d}M.$$

这里，G 是 1 克液体的 Gibbs 函数，$\mathrm{d}M$ 是体系质量的改变. 如果体系的体积保持

常数，我们增加超流部分的粒子使其质量增加. 因 $dS=0$，所以内能的增加仅由质量变化引起，$dU=GdM$. 单位质量超流体的势能应是 G. 这样超流体的运动方程可写成

$$\frac{d\boldsymbol{v}_s}{dt}=-\mathrm{grad}G,$$

G 应是 $\boldsymbol{v}_s$ 和 $\boldsymbol{v}_n$ 的函数，但复杂的计算表明，它仅包含速度的二次方项，这在我们目前讨论的近似中可以忽略. 因此可把 G 看成是 $\boldsymbol{v}_s$ 和 $\boldsymbol{v}_n$ 等于零时的 Gibbs 函数. 因

$$dG=-SdT+Vdp,$$

$$\frac{d\boldsymbol{v}_s}{dt}=\frac{\partial \boldsymbol{v}_s}{\partial t}+(\boldsymbol{v}_s\cdot \mathrm{grad})\boldsymbol{v}_s.$$

($\boldsymbol{v}_s$ 是 x,y,z 和 t 的函数)，忽略 $\boldsymbol{v}_s$ 的二次项可得

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}_s}{\partial t}=S\mathrm{grad}T-\frac{1}{\rho}\mathrm{grad}p. \tag{1.6}$$

联合(1.4)式和(1.6)式，并使用(1.2)式，把 ρ_n 和 ρ_s 看成常数，则可得

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}_n}{\partial t}=-\frac{\rho_s}{\rho_n}S\mathrm{grad}T-\frac{1}{\rho}\mathrm{grad}p. \tag{1.7}$$

以上(1.1)到(1.7)的七个方程就是在线性近似和忽略粘滞效应的情况下，二流体模型的基本方程.

二流体模型是作为唯象理论提出来的，正确与否要由实验来证实. 理论中提出的 ρ_n 和 η_n 也必须由实验来测定. 下面我们用二流体模型来解释液体 HeⅡ 的性质，并和实验作比较.

1.3.3　热-机械效应

热-机械效应和机械-热效应的示意图在图 1.16 中已给出. 下面我们用二流体模型导出这两个效应. 在平衡情况下，超流无加速度，从(1.6)式可知

$$S\mathrm{grad}T-\frac{1}{\rho}\mathrm{grad}p=0.$$

在图 1.16 情况下可得

$$\frac{\Delta p}{\Delta T}=\rho S.$$

此方程首先是由 H. London 在 1939 年导出的，所以也称 London 定则. 这个效应是很大的，一个 mK 的温度差，在 1.5 K 时可产生 2 cm 液氦柱的压差. 表 1.1 给出了 Bots 和 Gortor 在 1960 年做的测量，和理论计算值符合得相当好.

表 1.1 两容器的温差所引起的压差(T_2=0.95 K)

T_1(K)	0.95	0.90	0.85	0.80	0.75	0.70	0.60	0.50	0.40	0.20
Δp(cm 液氦)测量值	—	5.2	8.9	11.6	13.6	14.9	16.8	17.9	18.6	19.0
Δp(cm 液氦)理论值	—	5.2	8.9	11.5	13.5	14.9	16.9	18.0	18.7	19.1

下面看它的逆效应,机械-热效应.假定开始时 A 和 B 容器的液面在同一水平上,并由外液池保持相同的温度.加一压力在容器 A 的液体上,超流部分将通过毛细管流至 B 容器.根据二流体模型,超流部分不携带熵,进入 B 容器的那部分液氦的熵等于零.但是原来在 B 容器中的液氦却具有熵,单位体积的熵为 ρS.为了使流过来的那部分液氦和原来在 B 容器中的液氦获得平衡,就必须从液池吸收一部分热量,此热量称为“输运热”(heat of transport).它应等于绝对温度(液池温度)乘上流进来的液氦所欠缺的熵 ρS(单位体积),即

$$Q^* = T\rho S.$$

由于超流从容器 A 流出,A 中单位体积液氦的熵将增加,为了保持原来的温度,就必须取出 Q^* 的热量.Q^* 的关系式由 Bots 等进行了测量,直至 $T = 0.4$ K,实验数据和二流体模型的计算值很一致.如果上述实验在绝热条件下做,容器 A 中的液氦温度将升高,容器 B 中的液氦温度将下降,这就是机械-热效应.

1.3.4 第二声波

二流体模型的成功在于预言了 He Ⅱ 中存在熵波或称第二声波.这首先是由 Tisza 在 1938 年根据不太满意的二流体模型得到的,然后 Landau 在 1941 年独立地预言了第二声的存在,并由 Peshkov 于 1944 年从实验上得到了证实.

从二流体模型的运动方程,我们可以期望得到一个和普通液体中一样的密度波,即第一声波.另外还可导出在超流^{4}He 中传播的熵波.

由连续性方程(1.3)式,两边对 t 偏微商可得

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = -\operatorname{div}\left(\frac{\partial \boldsymbol{j}}{\partial t}\right).$$

把(1.4)式代入上式右边得

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = \nabla^2 p. \tag{1.8}$$

再看超流运动方程(1.6)式,即

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}_s}{\partial t} = S\operatorname{grad} T - \frac{1}{\rho}\operatorname{grad} p.$$

由于 $\boldsymbol{v}_s$ 和 $\boldsymbol{v}_n$ 不能直接测量，我们首先要把它们消去. 用(1.4)式代入(1.6)式右方第二项，再用(1.2)式代入$\frac{\partial \boldsymbol{j}}{\partial t}$，经整理后得

$$\rho_n \frac{\partial}{\partial t}(\boldsymbol{v}_n - \boldsymbol{v}_s) = -\rho S \text{grad} T. \tag{1.9}$$

从(1.9)式可看出，温度梯度产生了两个流体的相对运动.

对(1.9)式两边取散度

$$\rho_n \frac{\partial}{\partial t}\text{div}(\boldsymbol{v}_n - \boldsymbol{v}_s) = -\rho S \nabla^2 T. \tag{1.10}$$

在取散度时把 ρS 看成常数. 根据(1.5)式，$\boldsymbol{v}_n$ 的散度是速度的二次方项，是一个小量，可以忽略. 再使用(1.2)式和(1.3)式可得

$$\text{div}(\boldsymbol{v}_n - \boldsymbol{v}_s) = \frac{1}{\rho_s}\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \text{div} \boldsymbol{v}_n\right),$$

右边第二项用方程(1.5)式代入，并忽略二级小量

$$\text{div}(\boldsymbol{v}_n - \boldsymbol{v}_s) = -\frac{\rho}{\rho_s S}\frac{\partial S}{\partial t}. \tag{1.11}$$

把(1.11)式代入(1.10)式得

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = \frac{\rho_s S^2}{\rho_n} \nabla^2 T, \tag{1.12}$$

此式和(1.8)式一起就完全决定了声在 HeⅡ 中的传播.

为了解上述两个方程，我们用

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \delta\rho + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_\rho \delta S,$$

$$\delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S \delta\rho + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_\rho \delta S,$$

代入(1.8)式和(1.12)式，得到两个波动方程

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \nabla^2 \rho + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_\rho \nabla^2 S, \tag{1.13}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = \frac{\rho_s S^2}{\rho_n}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S \nabla^2 \rho + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_\rho \nabla^2 S\right]. \tag{1.14}$$

令波动方程的解为平面波形式

$$\rho = \rho_0 + \rho' e^{i\omega(t - x/c)},$$
$$S = S_0 + S' e^{i\omega(t - x/c)}.$$

这里，ω 是角频率，c 是沿 x 轴的速度. 把它们代入(1.13)式和(1.14)式得到

$$\left[\left(\frac{c}{c_1}\right)^2 - 1\right]\rho' + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_\rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_S S' = 0, \tag{1.15}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\rho \rho' + \left[\left(\frac{c}{c_2}\right)^2 - 1\right]S' = 0. \tag{1.16}$$

其中 $c_1^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S$， $c_2^2 = \frac{\rho_s S^2}{\rho_n}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_\rho$.

为了使解能同时满足(1.15)式和(1.16)式，对 c 有一个限制，即

$$\left[\left(\frac{c}{c_1}\right)^2 - 1\right]\cdot\left[\left(\frac{c}{c_2}\right)^2 - 1\right] = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_\rho\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\rho$$
$$= (c_p - c_V)/c_p.$$

在液体 HeⅡ中，$c_p \approx c_V$，所以等式右边等于零. 要求 c 或等于 c_1 或等于 c_2.

$c_1 = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}$ 就是普通的声速，即第一声速. c_2 称为第二声速. 从 $TdS = c_V dT + pdV$，由于体积变化很小，所以 $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_\rho = \frac{T}{c_V} = \frac{T}{C}$，这里 $C = c_p = c_V$，为 HeⅡ的比热.(为了和声速 c 区别，比热 C 用大写，后同). 代入 c_2 的表达式

$$c_2^2 = \frac{\rho_s}{\rho_n}\cdot\frac{TS^2}{C}. \tag{1.17}$$

我们从(1.15)式可以看到，当 $c = c_1$，此时 $S' = 0$，熵的波动将消失，仅是以速度为 c_1 的密度波. 而从(1.16)式可知，当 $c = c_2$ 时，$\rho' = 0$，密度的波动消失，仅是以 c_2 为速度的熵波.

现在我们看一下第一声波和第二声波之间的差别. 在第一声波传播中 $\mathrm{grad}T = 0$，根据(1.9)式可得

$$\boldsymbol{v}_n = \boldsymbol{v}_s.$$

这说明两种流体以同相一起运动. 而在第二声波情况下 $\mathrm{grad}\rho = 0$，从(1.2)式和(1.4)式可知

$$\rho_n \boldsymbol{v}_n + \rho_s \boldsymbol{v}_s = 0.$$

这就意味着两种流体以相反方向运动而保持总密度为常数.

熵波 $S = S_0 + S' e^{i\omega(t - \frac{x}{c})}$ 的形式由图 1.19 给出. 为了从实验上测出第二声，可以用测量第一声类似的方法，但此时声发生器要用加热器替代，接收器不是传声器而是温度计. Peshkov 使用的测量装置[8]表示在图 1.20 中. A 为玻管，下端有一平板 E 密封作为共振器. 加热器 C 固定在另一盘上，可沿管 B 上下移动以调整共振器. 温度计 D 由磷青铜绕组固定在一个骨架上，骨架是开的. 温度计 D 可沿管上下移动. 频率为 f 的电流通过加热器，产生频率为 $2f$ 的温度波动，调整加热器的位置

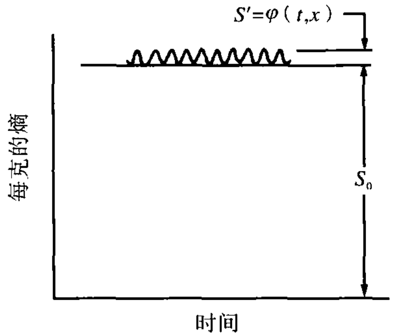


图 1.19 熵波的形状

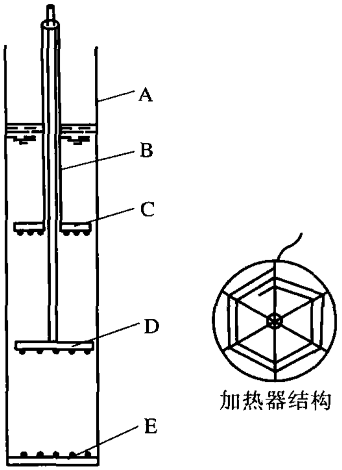


图 1.20 Peshkov 观察第二声用的装置

使其产生共振. 移动温度计的位置就可测出温度波的形状. 测量结果表示在图1.21中.

用驻波法测量的第二声速 c_2 随温度的变化表示在图 1.22 中[4].

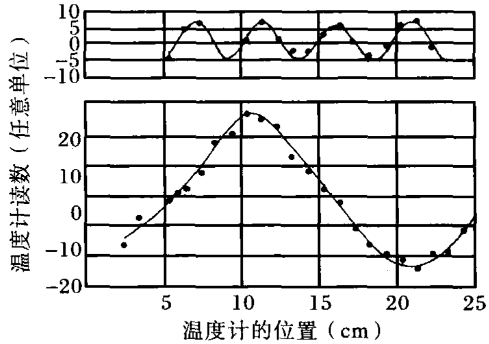


图 1.21 第二声的驻波形式

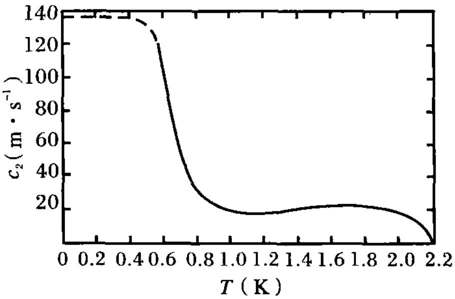


图 1.22 第二声速 c_2 随温度的变化

为了使测量值 c_2 和二流体模型的计算值 $c_2^2=\dfrac{\rho_s}{\rho_n}\dfrac{TS^2}{C}$ 作比较,必须知道 ρ_n 和温度的关系. 所以往往是用 c_2 的测量值用上式算出 ρ_n,然后与用其他方法测出的 ρ_n 进行比较. 在图 1.23 中给出了从 c_2 得到的 ρ_n 和下面将讲到的用 Andronikashvili 方法测量的 ρ_n 之间的比较,两者符合得相当好.

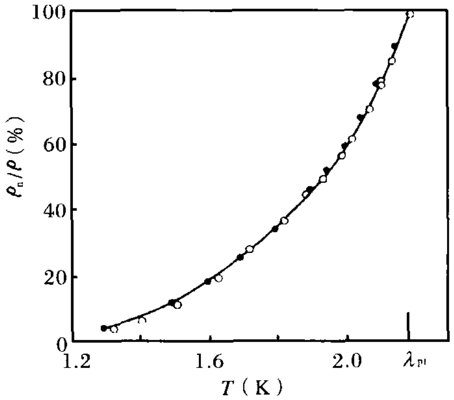


图 1.23 用两种方法测量的 ρ_n

(•)为从 c_2 导出的 ρ_n;(◦)为 Andronikashvili 方法测量的 ρ_n

1.3.5 粘滞系数

当我们考虑流动实验时,我们要处理两种流体的运动.首先我们考虑粘滞系数为零、密度为 ρ_s 的超流部分的运动.由于超流的流动是无旋的,$\boldsymbol{v}_s=\mathrm{grad}\varphi_s$,$\varphi_s$ 是一个标量场.另外,在一级近似下,有 $\mathrm{div}\boldsymbol{v}_s=0$,故超流的运动遵守 Laplace 方程:$\nabla^2\varphi_s=0$. $\boldsymbol{v}_s$ 的无旋特性由 Craig 和 Pellam 的实验所证实[10].其装置表示在图 1.24 中.一个圆筒形的真空容器 D,两端用仅能让超流通过的膜 S 密封.加热器 H 加热时,超流将通过下端 S 经风叶 P,再穿过上端 S 至 H,从上面管道出去.此器件称为"超流风洞".风叶 P 由两片很薄的云母片做成,其直径为 2 cm. F 是一根石英细丝,悬挂着小镜 M 和风叶.通常我们可以预料,当一个普通流体在此风洞中流过时,会在风叶上产生一个力矩,它的大小可从镜子 M 的偏转得到.想象的经典液体的力矩和流速的关系由图 1.25 中的虚线给出.对超流的测量值由图中的实验点和实线给出.由图可见,在小的速度范围内,超流的力矩为零,这正是从势流(无旋特性)所期望的.

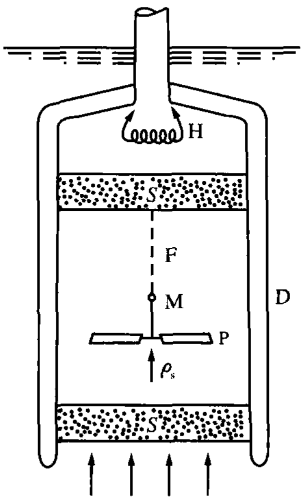


图 1.24 超流风洞实验

D 为杜瓦;H 为加热器;S 为超漏;F 为石英丝;M 为镜子;P 为风叶

下面我们考虑 He Ⅱ 中正常部分液体的流动,并用二流体模型解释三种测量粘滞系数的方法为何得到三种不同的结果. 根据二流体模型,He Ⅱ 中的正常部分在流动时有粘滞系数 η_n. 测量液体 He Ⅱ 的粘滞系数时,它是由两部分组成的,超流体的 η_s 和正常流体的 η_n,所以 $\eta = \eta_s + \eta_n$,而 $\eta_s = 0$. 在泊肃叶方法中,由于正常流体不能通过,所以测出的是 $\eta_s = 0$,正如图 1.13(a)所示. 在扭转圆盘法中测量的阻尼与跟随圆盘运动的液体质量和液体的粘滞系数相关,所以它测出的是$\rho_n \eta_n$ 之乘积. 旋转圆筒法测量的扭转力矩只与粘滞系数 η_n 和 ω 有关,所以在此方法中测出的才是 η_n. 由于 ρ_n 随温度降低迅速减小,把图 1.13(b)的曲线除以 ρ_n 的值,就可得出图1.13(c)的曲线.

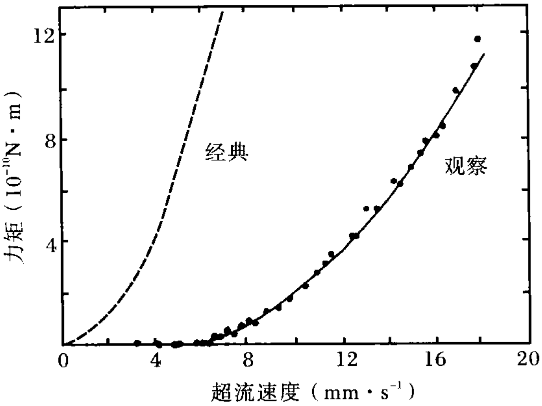


图 1.25　超流无旋特性的观察

1.3.6　ρ_n 的直接测量

二流体模型假设有两种流体存在,如果从实验上能够测出 ρ_n,则是对二流体模型的直接验证. 此实验就是有名的 Andronikashvili 实验[11]. 实验装置在图 1.26 中给出. 50 个金属盘刚性地固定在一个圆筒容器中,每一个盘的直径 $2R$ = 35 mm,厚度为 0.013 mm,盘间距 D = 0.21 mm. 50 个盘放在 $2r$ = 15 mm 的中心柱上. 整个装置吊在一根扭转丝上,在液氦中它的振荡周期约 30 秒. 按照二流体模型,超流部分将不随盘运动,而正常流体由于有粘滞性将被盘牵曳着运动. 一个频率为 ω 的粘滞波的穿透深度 $\lambda = \left(\frac{2\eta}{\rho\omega}\right)^{1/2}$,其中 ρ 和 η 分别为液体的密度和粘滞系数. 如果把液氦正常流体的数值代入上式,则 $\lambda \gg D$,所以盘之间的所有正常液体

将随盘一起运动.振荡周期 $P = 2\pi\sqrt{\frac{I_0 + I_1}{k}}$,其中 I_0 为盘本身的转动惯量,I_1 为正常液体的转动惯量,k 为扭转常数.正常液体密度 ρ_n 随温度降低而减小,周期也随之减小.只要测出 P 随 T 的变化,就可得到 ρ_n 随 T 的改变.设 P_0 为无液体时的周期,而 $\rho_n \propto I_1$,所以 $\rho_n \propto (P^2 - P_0^2)$.$\frac{\rho_n}{\rho}$ 随温度的变化就可直接从 P 的测量获得.结果表示在图 1.23 中.它和从第二声速测量所得的值符合相当好.Andronikashvili 方法至今还是研究 $\frac{\rho_n}{\rho}$ 的一个有力工具,但测试方法已得到很大改进,Cornell 大学发展起来的扭摆技术已得到广泛使用,精度大大提高,有兴趣的读者可参阅文献[12].

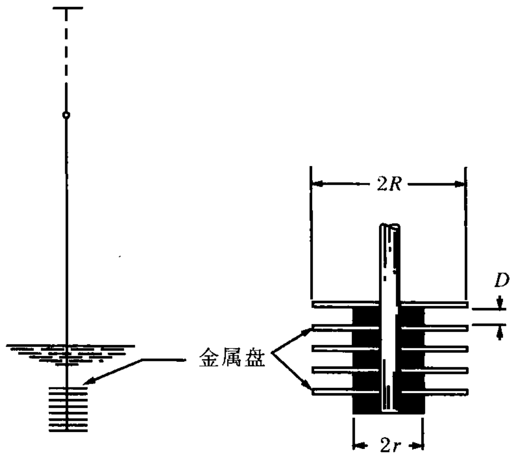


图 1.26 Andronikashvili 实验装置示意图

1.3.7 热传输

对于液体 HeⅡ 中的传热问题,我们首先考虑图 1.16 中所给出的简单情况,容器 A 和 B 之间以一根很细的毛细管连通.在讨论热-机械效应时,得到由于两个容器的温差 ΔT 而产生一个压差 $\Delta p = \rho S \Delta T$.当时我们假定只有超流通过,正常流不能通过.但事实上在实验装置中的毛细管由于存在一个压差 Δp 以后,总有一些正常流体流过去,这样就有一个稳定的正常流,从热端流向冷端;此时超流又会从冷端流向热端以保持质量不变.因正常流携带熵,超流不携带熵,所以此种流动实际上就是把熵从热端输向冷端,热通量很大,传热相当有效.两种流体的相反方向的流动速率仅由正常流体的粘滞系数所决定.正常流体的体积流速由 Poiseuille 公式给出

$$\dot{V}_n = \frac{\beta}{\eta_n}\frac{\Delta p}{\Delta x},$$

式中，Δx 是通道的长度，β 是与几何形状有关的常数. 熵的传输速率为 $\dot{V}_n(\rho S)$. 假定两种流体的运动是可逆的，则热流 $\dot{Q} = T(\dot{V}_n \rho S)$，把此式代入上式，并利用 London定则，得到单位时间内传输的热量为

$$\dot{Q} = \frac{\beta T(\rho S)^2}{\eta_n} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x}.$$

此式表明$\dot{Q}$与温度梯度成正比，刚好定性符合热流不太大时的线性关系，与实验测量是一致的. 但为了证明上式的定量关系，实验就比较困难，因几个 mK 的温差就会引起大的热流. 最精确的一个实验是 1959 年由 Brewer 和 Edwards 做的. 测量装置表示在图 1.27 中，B 和 C 是两根长 10 cm 的毛细管，直径分别为 52 μm 和 108 μm，V 是真空套，整个装置放在氦液池中. 毛细管中的液氦从管 A 经紫铜盘管 S 到较粗的德银管 G_1 而进入两根毛细管，下端汇合于另一德银管 G_2. 由碳电阻测量两端温度（T_{h_1}，T_{h_2}）. 加热器提供热源，观察温度差，此实验要求把液池温度控制到 10^{-5} K. 为了与理论公式$\dot{Q}$进行比较，从所测$\dot{Q}$的数据，代入上式算出 η_n，然后与直接测量的 η_n 进行比较，结果表示在图 1.28 中. 在 1.3 K 与 T_λ 之间符合很好，而

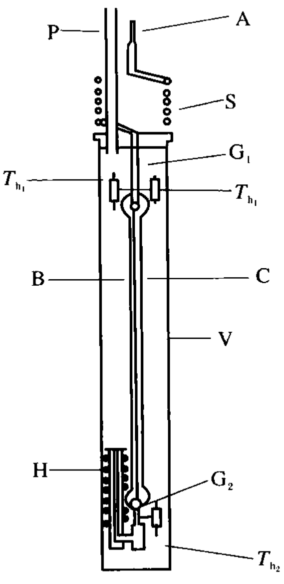


图 1.27　测量热流的装置

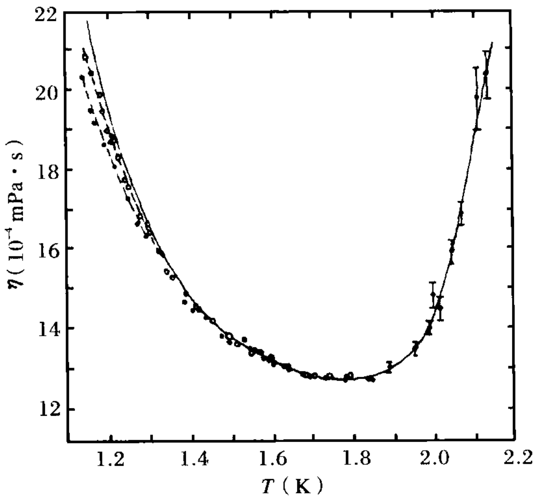


图 1.28　从热传输得到的 η_n 与直接测量的 η_n 之比较

(∘)为 107.6 μm 毛细管；(•)为 52 μm；(—)为直接测量值

1.3 K 以下有小的偏离.后来更小心的测量表明,误差在百分之几以内,考虑到公式中没有一个调整参数,理论和实验就符合得相当好了.

这里还要强调的是以上公式的推导和安排的实验都在线性范围以内.我们在1.2节中图1.15给出的热传输测量是在高热流的非线性范围做的,所以在1.8 K处出现极大现象.

1.3.8 热流动量

HeⅡ中的热流伴随着两种流体相反方向的运动,而流体的运动具有动量,因此二流体模型预言了由于热通量会引起动量通量之存在.这个动量首先由Kapitza观察到的.他的实验装置表示在图1.29中.图1.29(a)是所谓的"液氦蜘蛛",一个中空蜘蛛(玻璃做的)支承在一个针尖杆上,可以自由转动.当辐射热照到玻璃容器上时,蜘蛛就开始转动,只要加热不停止,转动永不停止.玻璃容器内的HeⅡ永远是满的.容器内的HeⅡ受热后,正常流体从容器内通过喷嘴向外运动.同时超流体又从喷嘴流进去.随着正常流体的喷出,液池内的液体的反作用使蜘蛛转动.图1.29(b)是把玻璃泡换成杜瓦,中间封入加热丝,颈口是毛细管,流体的运动使"风标"受到一个力而偏转.上述两个实验很形象,但由于几何形状不确定,无法做定量验证.

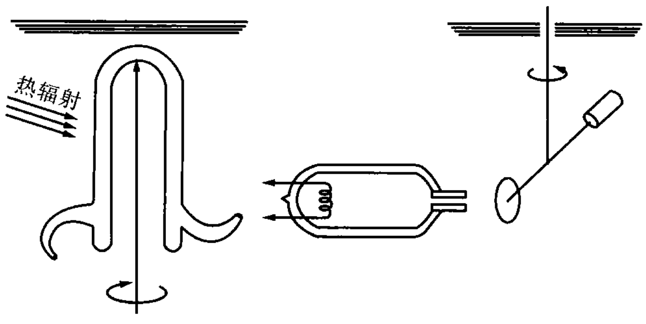


图1.29 发现热流动量的 Kapitza **实验**

下面我们根据二流体模型计算在单一方向上的热流所引起的反作用压力 p.每个流体的动量通量是 $\rho\,\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}$,所以 $p=\rho_n v_n^2+\rho_s v_s^2$.此压力是由于流体惯性引起的.每单位面积的热流为 $W=T\rho S v_n$,而且质量流等于零,即 $\rho_n v_n+\rho_s v_s=0$,把这些公式代入 p 的表达式,再利用第二声速 c_2 的公式,可得

$$p=\frac{\rho_n W^2}{\rho_s \rho T^2 S^2}=\frac{W^2}{c_2^2 \rho C T}, \tag{1.18}$$

其中，C 是液氦的比热.

方程(1.18)首先由 Hall 的实验所证实，装置表示在图 1.30. 用细丝绕成的一个平面加热器固定在一块薄玻璃板的一面，玻璃板被吊起，靠近一个凸透镜，整个装置放在液体 He Ⅱ 中. 由于玻璃板的热导率很低，所有热流将单方向地流向管子 t，玻璃板将受到一个反冲力移向凸透镜，利用观察牛顿环来定出位移. 从方程(1.18)式加上流动花样的分析和 Bernoulli 力的分析，作用在板上的力由下式给出

$$F=\frac{\beta \dot{Q}^2}{A}\left(\frac{1}{c_2{}^2 \rho C T}\right).$$

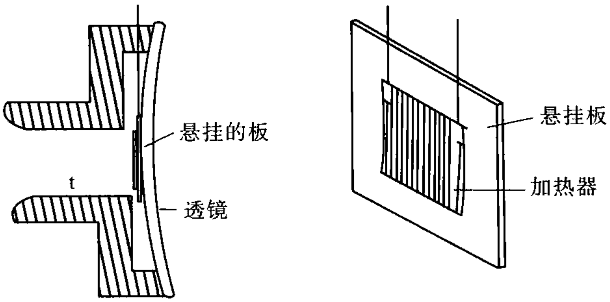


图 1.30　观察 He Ⅱ 中热流动量的装置

右边是悬挂板和加热器的放大部分

式中，$\dot{Q}$为总热流，A 是管 t 的横截面，β 是与实验装置有关的因子，数量级为 0.5，实验表明 F 与加热器尺寸、装置的几何形状有关(β 从 0.22 变到 0.75)，但对给定的几何形状，$F\propto \dot{Q}^2$，与上式符合很好. 测量结果在图 1.31 中给出，纵坐标为$\frac{FA}{\beta \dot{Q}^2}$，由实验测定与温度的关系. 实线代表用上式计算的理论值.

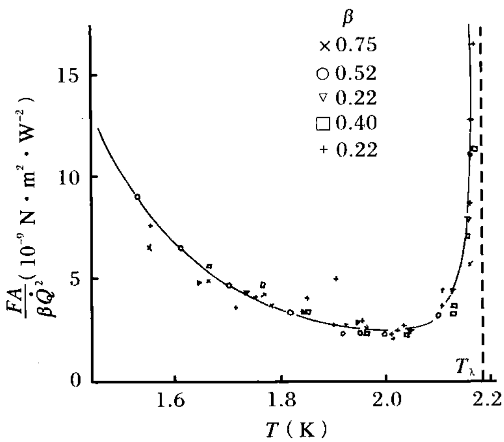


图 1.31　He Ⅱ 中热流动量与温度的关系

两种流体的相对运动引起的热流动量还可以用温度波场中的 Rayleigh 盘实验加以证实. Pellam 等[13]用的实验装置示意图表示在图 1.32 中. 平面加热器 H 放置在共振腔 C 的一端，共

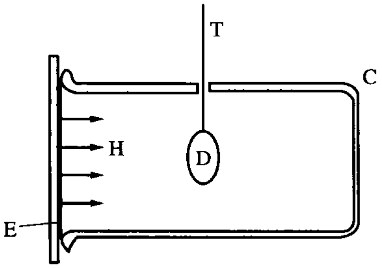


图 1.32　Rayleigh 盘实验

振腔中央悬挂一圆盘 D，同时也作为镜子，由扭转丝 T 吊着. 处于振荡的声波途径上的盘 D 将承受一个力矩. 假定它转过一个角度 θ，则作用在盘上的力矩 $\tau = \frac{4}{3}a^3\rho\,\bar{\boldsymbol{v}}^2\sin2\theta$，其中 a 是盘的半径. 由于力矩与速度平方成正比，所以当 D 处于温度波场中，两种流体相反方向的运动所产生的力矩正比于总的动能 $\frac{1}{2}\rho_n\boldsymbol{v}_n^2 + \frac{1}{2}\rho_s\boldsymbol{v}_s^2$. 虽然两种流体在温度波场中运动的方向是相反的，但产生的力矩是相加的. Pellam等根据二流体模型的运动方程得到

$$\tau = \tau_s + \tau_n = \frac{4}{3}a^3\left[\rho_s\left(\frac{\rho_n}{\rho_s}\right)\frac{H^2}{(\rho ST)^2} + \rho_n\left(\frac{\rho_n}{\rho_s}\right)\frac{H^2}{(\rho ST)^2}\right]$$
$$= \frac{4}{3}a^3\,\frac{H^2}{c_2^2\rho CT}.$$

式中，c_2 是第二声声速，C 为液氦比热，H^2 是热通量平方的时间平均值. 上式中 $\tau\Big/\left(\frac{4}{3}a^3\cdot H^2\right)$ 与前面实验中的 $\frac{FA}{\beta\dot{Q}^2}$ 具有相同的温度依赖关系. 实验值和计算值表示在图 1.33 中. 图中点划线代表正常流体对 τ 贡献的理论计算值，虚线是超流体的贡献，实线是两者之和. 实验点与理论曲线符合相当好.

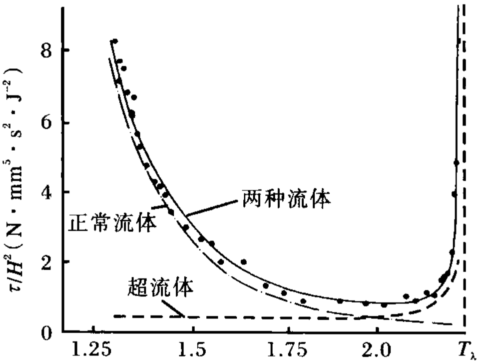


图 1.33　热流通量在 Rayleigh 盘上产生的力矩与温度的关系

在图 1.31 和图 1.33 中的曲线在高温端和低温端均迅速上升，其原因是：在高温端 ρ_s 变得很小，而在低温端 ρ_n 变得很小，为了满足 $\rho_n\boldsymbol{v}_n + \rho_s\boldsymbol{v}_s = 0$ 的条件，$\boldsymbol{v}_s$ 或

v_n 就很大，而压力和力矩均随 v^2 而变化，所以总的变化就迅速增加.

假如要观察超流部分的运动在 Reyleigh 盘上所受的力矩，可把盘置于“超流风洞”中.

以上叙述的实验均是在饱和蒸汽压情况下做的，HeⅡ的二流体模型是否能适用于高密度下的 HeⅡ，需要实验证实.人们测量了高压下液体 HeⅡ的喷泉压、第二声速、热流和粘滞系数等，发现二流体模型在高密度下的液氦中也是适用的.

1.4 液体 HeⅡ中的元激发和 Landau 理论

二流体模型在解释液体 HeⅡ的性质上取得了很大的成功，但如何来理解液体 HeⅡ和二流体模型的概念，还需要从理论上加以解释.

一般说来，对一个凝聚态体系，解出薛定谔方程，导出能谱，然后用统计求和就可算出此体系的所有热力学量.对液氦而言，写出液体的薛定谔方程相对而言比较简单，但要对具有强相互作用的液氦体系得到一个严格的解却是非常困难的，至今还未做到，这方面的进展将在后面叙述.

Landau 走了另一条途径，没有去直接解薛定谔方程，而是分析已有的实验数据，猜出了液体 HeⅡ的能谱(色散关系).以后 Feynman 又从色散关系得到了波函数的形式.这样，如何解液体 HeⅡ的薛定谔方程不知道，但解却是有了，且后来的实验证明了 Landau 提出的色散关系是正确的.

为了理解 Landau 提出的色散关系，我们先看一下固体中的元激发——声子.固体中晶格振动的能量是量子化的，能量量子 $\varepsilon(\boldsymbol{k})=\hbar\omega_k$，它和波数 k 的关系即能谱，或叫色散关系.在一维情况下，能量量子——声子的色散关系为：$\omega_k=\frac{2c}{a}\sin\frac{ka}{2}$，这里 a 是原子间距，c 是声波速度，在 k 小的情况下，$\sin\frac{ka}{2}\approx\frac{ka}{2}$，所以 $\omega_k=ck$.因 $\varepsilon_k=\hbar\omega_k$，$p=\hbar k$，得到 $\varepsilon_k=cp$.

有了声子的色散关系，就可求自由能

$$F=k_{\mathrm{B}}T\sum_k\ln[1-\exp(\beta\varepsilon_k)].$$

在固体中声波有三支，一支纵波，两支横波.相对应的自由能分别为

$$F_l = -\frac{\pi^2 V k_B^4}{90\,\hbar^3 c_l^3} T^4,$$

$$F_t = -\frac{\pi^2 V k_B^4}{45\,\hbar^3 c_t^3} T^4.$$

其中，c_l 和 c_t 分别为纵波和横波的波速.再用热力学关系求得比热 c_V

$$c_V = \frac{2\pi^2 k_B^4}{15\rho\,\hbar^3}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right) T^3.$$

其他平衡态的热力学量均可得到.有关输运性质要处理声子之间的碰撞问题.假如引进声子碰撞的平均自由程 λ，则热传导系数 K 可写成

$$K = \frac{1}{3}\lambda c(\rho c_V).$$

式中，c 是声速，ρc_V 是单位体积的热容量.

现在我们回到液体 HeⅡ上来.在低温下，即 $T < 0.6$ K，实验上测量的比热与 T^3 成正比.这和上面所讲的固体中声子比热类似，这样低温端就对应声子的激发，能谱写成

$$\varepsilon(p) = cp.$$

由于液氦是各向同性的，色散关系 $\varepsilon(p)$ 或 $\varepsilon(k)$ 不必把 k 和 p 写成矢量形式.另外，液氦的粘滞系数很小，不会有横向声波存在，只有一支纵向声波，所以上式中的 c 是纵向声波的速度.

当温度 T 接近于 T_λ，比热迅速上升，表明有另一类激发产生.比热与 T^6 成正比，接近指数关系，表明在能谱上存在一个能隙，Landau 把高温端的激发对应的色散关系写成

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{p^2}{2\mu}.$$

但上式算出的比热数据不理想，后又改成

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2\mu}.$$

式中，μ 为准粒子的有效质量，它和 Δ，p_0 一起要由实验决定.

Landau 在 1947 年给出的色散关系表示在图 1.34 中.这种形状的色散关系要从理论上计算出来是很不容易的，所以人们开始并不相信，直到 1954 年 Feynman 指出 Landau 提出的色散关系可从可靠的物理原理导出，1957 年 Cohen 和 Feynman 又指出可从中子散射实验来测量 Landau 的关系，并在 1958 年至 1959 年有三组实验肯定了 Landau 的关系，1961 年又直接从中子散射得到了此色散关系，这时人们普遍接受了 Landau 的能谱.

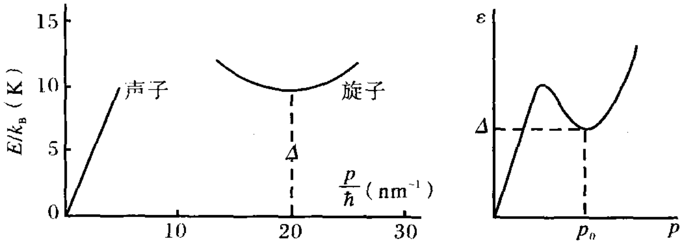


图 1.34 He Ⅱ 中元激发的色散曲线

下面先看一下低温部分的实验，它们强烈支持在 0.6 K 以下唯一的热运动只有声子. 用纵向声子的色散关系 $\varepsilon(p)=cp$，从固体比热的德拜理论算出

$$c_V=\frac{2\pi^2 k_B^4}{15\rho\,\hbar^3 c_1^3}T^3.$$

把声速 c_1 的测量值代入上式，得到比热表达式为

$$c_V=0.0207T^3(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}),$$

它和实验测量的比热值相同.

Fairbank 和 Wilks 测量了 0.6K 以下的热导率. 液氦被封死在毛细管内，分别在 0.80mm 和 0.29mm 直径的两根毛细管上测量，测得的表观热导率表示在图 1.35中. 在 $T<0.6$ K，其行为完全和电介质固体的热导率类似. 后者的热阻完全由

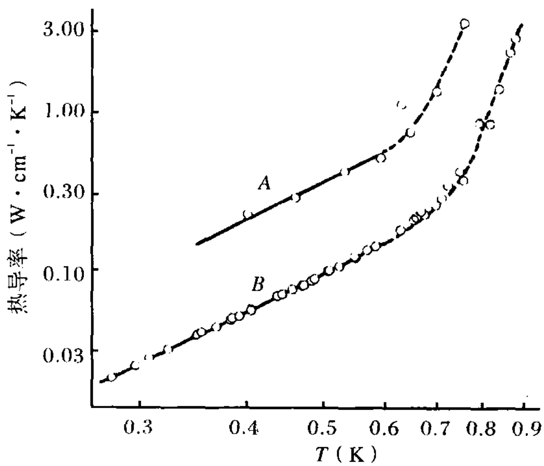


图 1.35 液体 He Ⅱ 的热导率

A 为 0.80 mm 毛细管；B 为 0.29 mm

声子受样品边界的散射引起，热导率 K 为

$$K=\frac{1}{3}\lambda c(\rho c_V).$$

式中，c 是声速，λ 为有效的平均自由程. 假如声子受到的散射是漫散射，则 $\lambda=0.98d$，d 为圆柱形样品的直径. 如果用图 1.35 的 K 值代入上式求 λ，对 0.29 mm 直径的 He Ⅱ的平均自由程与温度的关系在图 1.36 中给出[14]. 从图可见，$T=0.5$ K 时，$\lambda\propto d$，这正是对固体所期望的.

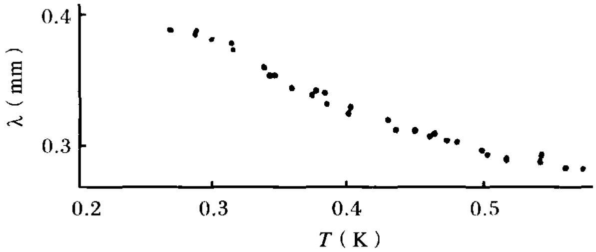


图 1.36　从 0.29 mm 管中液体 He Ⅱ 的热导率计算的声子平均自由程

从上面的实验中可知，0.6 K 以下，热运动的唯一模式是纵向声子.

Landau 的激发谱于 1961 年由 Henshow 和 Woods 用中子散射实验直接测出. Yarnell 给出的中子散射实验的简图表示在图 1.37中. 入射的单色中子束进入液体 He Ⅱ，一个入射的中子具有波矢 $\boldsymbol{q}_i$，在液体 He Ⅱ 中产生一个激发，能量为 $\varepsilon(\boldsymbol{k})$，波矢为 $\boldsymbol{k}$，然后中子从与入射方向成角 φ 的方向，带有波矢 $\boldsymbol{q}_s$ 离开液氦. 根

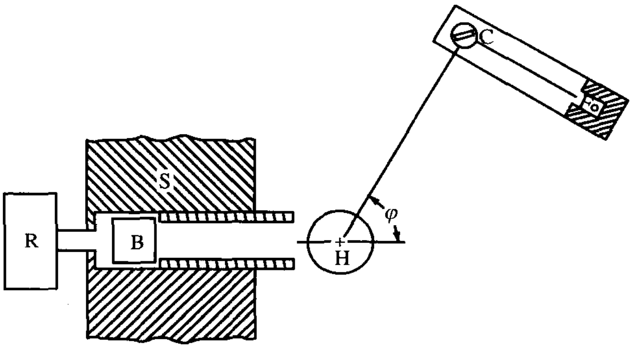


图 1.37　中子散射实验装置示意图

R 为反应堆；S 为屏蔽；B 为铍；H 为氦低温容器；C 为 NaCl 晶体；F 为计数器

据能量和动量守恒定律，对一个特殊的激发可得 k 和 $\varepsilon(k)$ 的值

$$\varepsilon(k)=\frac{\hbar^2}{2m}(q_i^2-q_s^2),$$

$$k^2=q_i^2+q_s^2-2q_iq_s\cos\varphi.$$

只要测量出 q_s 随 φ 的变化，我们就可得到元激发的一组 ε 和 k 的值. 图 1.38 给出 Cowley 和 Woods 在 1971 年测量的能谱[15]. 曲线表示激发能量和动量的关系，能量单位为 $K(\varepsilon/k_B)$，动量单位为波数($p/\hbar$). 曲线形状和 Landau 提出的色散关系十分类似. 液体HeⅡ的能谱涉及元激发的类型及它们之间的相互作用，对液氦物理性质的解释至关重要，测量它的色散关系和理论方面的研究一直是液体^{4}He 研究的热点之一，有关这方面的深入研究将在后面涉及. 为了表征色散曲线，可以归纳到几个参数上. 一个是低温端的声子部分，因 $\varepsilon=cp=c\hbar k$，可用声速 c 表征；另一个是极小值范围的曲线形状，用 Δ，p_0 和 μ 表征. 在 1.1 K 可以得到如下数值

$$\Delta/k_B=8.65\pm0.04(\mathrm{K})$$

$$\frac{p_0}{\hbar}=19.1\pm0.1(\mathrm{nm}^{-1}),$$

$$\mu=(0.16)m_4,$$

$$c=240(\mathrm{m\cdot s^{-1}}).$$

其中，m_4 是一个氦原子的质量，c 是声子的相速度.

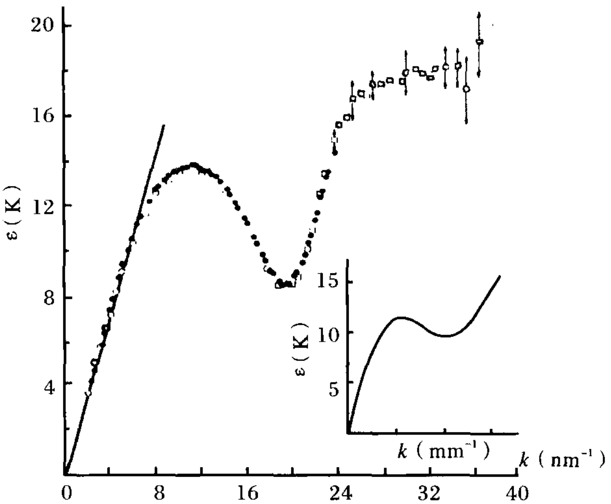


图 1.38　1.1 K 液氦的色散曲线

内插图为 Landau 能谱

1.4.1 液体 He Ⅱ 的热力学性质

有了色散关系,我们就可以计算自由能、熵和比热等.下面我们先考虑 $T<0.6$ K 时的液氦,此时唯一的激发是声子,立即可以得到

$$F_{ph} = \frac{Vk_B T}{2\pi^2}\int_0^\infty \ln[1 - \exp(-\beta\varepsilon_k)]k^2 dk$$

$$= -\frac{\pi^2 V k_B^4}{90\hbar^3 c_l^3}T^4,$$

$$S_{ph} = \frac{2\pi^2 k_B^4}{45\rho\hbar^3 c_l^3}T^3,$$

$$C_{ph} = \frac{2\pi^2 k_B^4}{15\rho\hbar^3 c_l^3}T^3.$$

式中,S_{ph}为每单位质量的熵.

当 $T>0.6$ K,色散曲线无解析形式,Bendt 等人采用分区域计算的方法求热力学函数.把色散曲线分成四部分,如图 1.39 所示.每个部分可以计算比热和熵,结果与实验符合相当好.其计算结果在图 1.40 中给出,熵的数值和实验值相比,起码在 1.6 K 以下是很好符合的,当温度升高时,由于色散曲线在高温下与温度有关,所以出现了系统偏差.

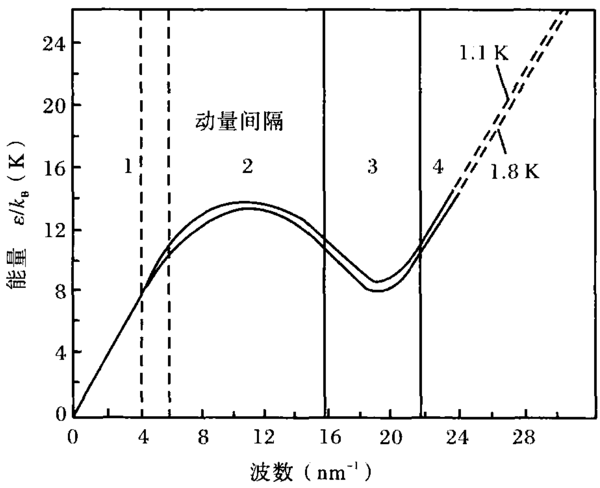


图 1.39 在 1.1 K 和 1.8 K 的色散曲线,分成四个动量间隔

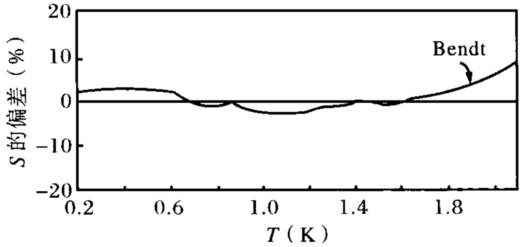


图1.40　Bendt计算的熵与实验得到的熵之偏差

Bendt等还计算了四个动量空间在不同温度对熵的贡献,结果表示在图1.41中.由图可见,在最低温度区域,所有的激发是声子,对应于区间1.温度升高,在极小值范围的激发就产生了,引起熵的迅速增加.在全部温度区间,熵主要来自动量间隔1或3,或者是两者之和.间隔2和4贡献较小.间隔1对应着声子的激发,它在低温时起主要作用.间隔3对应着另一种激发,Landau把它称为"旋子"(roton),它在高温时起主要作用.

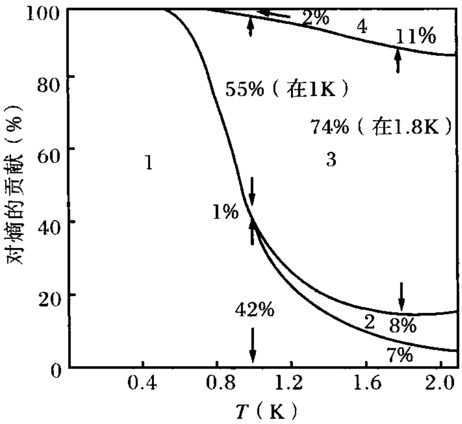


图1.41　四个动量空间分别对熵的贡献

"旋子"部分的色散关系为

$$\varepsilon = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2\mu}.$$

对于这个能谱,我们可以算出自由能、熵和比热.它们分别是

$$F_{\mathrm{r}}=\frac{2\mu^{\frac{1}{2}}(k_{\mathrm{B}}T)^{\frac{3}{2}}p_0^2}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}\rho\hbar^3}\mathrm{e}^{-\Delta/k_{\mathrm{B}}T},$$

$$S_{\mathrm{r}}=\frac{2(k_{\mathrm{B}}\mu)^{\frac{1}{2}}p_0^2\Delta}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}\rho\hbar^3T^{\frac{1}{2}}}\left(1+\frac{3k_{\mathrm{B}}T}{2\Delta}\right)\mathrm{e}^{-\Delta/k_{\mathrm{B}}T},$$

$$c_{\mathrm{r}}=\frac{2\mu^{\frac{1}{2}}p_0^2\Delta^2}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}\rho\hbar^3k_{\mathrm{B}}^{\frac{1}{2}}T^{\frac{3}{2}}}\left[1+\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\Delta}+\frac{3}{4}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\Delta}\right)^2\right]\mathrm{e}^{-\Delta/k_{\mathrm{B}}T}.$$

其中 Δ，p_0 和 μ 三个常数由实验确定. 从中子散射实验我们得到了它们的数值，但也可从物理性质的测量得到.

温度低于 1.3 K，激发主要是声子和旋子部分，我们可以近似写成 $S_{\mathrm{r}}=S-S_{\mathrm{ph}}$，式中 S 是总的测量熵，S_{ph} 可根据公式算出，然后按 S_{r} 的公式画出温度的曲线可得 Δ，用此法得到的 Δ 值为：$\Delta/k_{\mathrm{B}}=8.9$ K，比中子散射得到的值略高(8.65 K)，但考虑区域 2 和 4 对熵的贡献，修正后两者一致. p_0 和 μ 的值可从熵和第二声速的数据通过一些分析得到. 也和中子散射数值符合. Δ，p_0 和 μ 与压力有关，其数据也是从熵和第二声速的数据导出的.

1.4.2　二流体模型的导出

Landau 的二流体模型在实验上取得很大成功，而提出的元激发的色散曲线也被实验所证实，那么二流体模型的流体动力学方程理应从元激发的热激发性质导出. 这样二流体模型也就有了坚实的理论基础. 在推导以前，我们要指出液体 He Ⅱ 中的声子与固体中的声子有着重要差别. 固体中的原子局域在晶格位置上，与振动运动相关的声子不携带真的动量，所以形式上的 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 称为"准动量". 而液体中的分子不再局域在晶格位置上，它具有真实的动量. 从液体中声波的量子描述可以证明：如果质量 M 的氦有一动量 $M\boldsymbol{v}$，若产生波数为 $\boldsymbol{k}$ 的一个声子，则总动量 $\boldsymbol{P}=M\boldsymbol{v}+\hbar\boldsymbol{k}$. 并且我们可以合理地假定这个结果对旋子和激发谱中其他的范围来说也是正确的.

下面我们首先从热激发的性质来考虑液体 He Ⅱ 的超流动性. 也就是说，为什么 He Ⅱ 可以无阻地通过很细的毛细管. 我们考虑绝对零度时，液氦以流线流动通过毛细管，并且假定只能在长度方向可以自由移动，其他方向不行. 我们把坐标原点放在流动的液氦上，这样管子以速度 v 运动. 如果管子和液体的相对运动在液体中产生一个能量为 ε、动量为 p 的元激发，那么把液体和管子一起看成一个孤立系统时，管子将损失一个能量

$$\Delta E=\varepsilon.$$

同时也将损失一个动量 $\Delta \boldsymbol{P}$，方向沿长度方向，根据动量守恒

$$|\Delta \boldsymbol{P}| \leqslant p.$$

如果激发是沿长度方向运动，不等式中取等号. 管子的速度将减小一个 $\Delta \boldsymbol{v}$，

$$\Delta \boldsymbol{v} = \Delta \boldsymbol{P}/M,$$

M 是管子的质量，因为 $Mv \gg p$，所以可近似得到

$$\Delta E = v|\Delta \boldsymbol{P}|.$$

把以上几个关系代入上式可得

$$v \geqslant \varepsilon/p. \tag{1.19}$$

这就意味着，管子和液体相对运动的速度最小要有 ε/p 才能在液氦中产生一个元激发. 也就是说存在一个"临界速度"v_c，在速度 $\boldsymbol{v} < \boldsymbol{v}_c$，没有激发产生，表明液氦的流动是无损耗的，液体呈现超流动性. 只有当 $v \geqslant v_c$，才产生元激发. 根据(1.19)式，我们可从Landau的能谱来估计临界速度 v_c. 在低温下，元激发是声子，$\varepsilon = cp$，所以 $\varepsilon/p = c$，即声速，此时 $v_c \approx 2\times10^4\ \mathrm{cm\cdot s^{-1}}$. 但 ε/p 的极小值在能谱曲线的极小范围，可近似用 Δ/p_0 来表示，即：$v_c \approx 6\times10^3\ \mathrm{cm\cdot s^{-1}}$. Landau的临界速度值只能在特殊情况下才能测到. 一般的实验值要小得多，仅为几个 $\mathrm{cm\cdot s^{-1}}$ 量级，主要是产生了涡旋激发，而 Landau 在推导时，假定流体的运动是流线型的. 实验上的情况很复杂，这些将在后面章节涉及. 这里要特别强调的是，液体 He Ⅱ 超流动性的存在完全是由它的特殊的热激发的形式所决定的. 普通液体中的单原子激发，其色散关系为 $\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$，$\varepsilon/p = \dfrac{p}{2m}$，$p$ 可从零取起，就不存在 v_c 值，也不会呈现超流动性.

ρ_n 在二流体模型中是一个很重要的物理量. 下面我们从Landau的能谱求出 ρ_n. 设质量为 M、体积为 V 的液氦相对于管子以速度 $\boldsymbol{v}_s$ 运动. 当温度 $T > 0$ K，液体 He Ⅱ 中将会有能量为 ε、动量为 $\boldsymbol{p}$ 的元激发产生. 这些准粒子(元激发)与管壁碰撞发生动量交换，最终与管壁达到速度上的平衡，即准粒子的漂移速度等于 $\boldsymbol{v}_n$. 元激发的净动量应为

$$\boldsymbol{p} = \rho_n \boldsymbol{v}_n V,$$

而总动量 $\boldsymbol{P}$ 可从动量空间的统计求和得到

$$\boldsymbol{P} = -\frac{4\pi V}{3h^3}\boldsymbol{v}_n \int \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon} p^4 \mathrm{d}p.$$

推导过程中要用到伽利略变换，运动坐标系和静止坐标系中一个元激发的能量和动量关系为

$$\varepsilon' = \varepsilon + \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v}_n,$$
$$\boldsymbol{p}' = \boldsymbol{p}.$$

相应的分布函数为

$$n'(\varepsilon)=\{\exp[(\varepsilon-\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v}_{\rm n})/k_{\rm B}T]-1\}^{-1}.$$

当 $\boldsymbol{v}_{\rm n}$ 不太大时

$$n'=n_0-\frac{\partial n_0}{\partial\varepsilon}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v}_{\rm n}),$$

其中，n_0 是平衡态分布函数. 比较 $\boldsymbol{p}$ 的两个表达式，可得

$$\rho_{\rm n}=-\frac{4\pi}{3\hbar^3}\int\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left(\exp\frac{\varepsilon}{k_{\rm B}T}-1\right)^{-1}p^4{\rm d}p.$$

这样，$\rho_{\rm n}$ 可从激发谱求得. 采用四个动量间隔进行计算的 $\rho_{\rm n}$ 值表示在图 1.42 中，它和第二声速测量得到的 $\rho_{\rm n}$ 值符合很好.

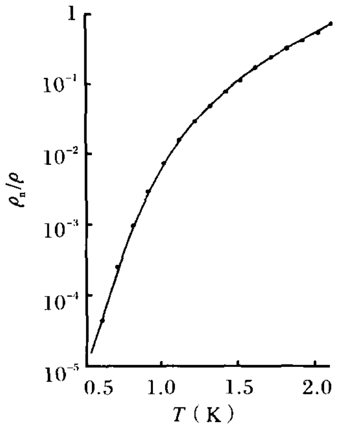


图 1.42　用两种方法得到的 $\rho_{\rm n}$ 之比较

实线是能谱导出的 $\rho_{\rm n}$，• 为从 c_2 测量值得到的 $\rho_{\rm n}$ 值

如果把色散关系的声子和旋子部分代入上式，可分别得到声子和旋子对 $\rho_{\rm n}$ 的贡献

$$\rho_{\rm nph}=\frac{2\pi^2k_{\rm B}^4}{45\hbar^3c^5}T^4,$$

$$\rho_{\rm nr}=\frac{2\mu^{1/2}p_0^4}{3(2\pi)^{3/2}(k_{\rm B}T)^{1/2}\hbar^3}{\rm e}^{-\Delta/k_{\rm B}T}.$$

下面我们再用元激发的性质导出二流体模型的动量方程(1.2)式、熵守恒方程(1.5)式和加速方程(1.9)式. 我们将不涉及推导的细节，有兴趣的读者可参阅 Kronig 的原文[16].

在 $T=0$ K 时，管中的液氦和管子本身一起相对于实验室坐标以 $\boldsymbol{v}_{\rm s}$ 运动. 然后温度上升，产生激发. 从运动坐标系看，激发具有能量 ε 和动量 $\boldsymbol{p}$. 从实验室坐标系看，能量 $\varepsilon'=\varepsilon+\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v}_{\rm s}$，动量 $\boldsymbol{p}'=p$. 现在设管子相对液氦以速度 $\boldsymbol{v}_{\rm n}$ 运动，当达到平衡后，激发存在一个漂移速度 $\boldsymbol{v}_{\rm n}$. 分布函数可写成

$$n'(\boldsymbol{p})=\left\{\exp\left[(\varepsilon-\boldsymbol{p}\cdot\overline{\boldsymbol{v}_{\rm n}-\boldsymbol{v}_{\rm s}})/k_{\rm B}T\right]-1\right\}^{-1},$$

和前面分析类似，可得净动量

$$\boldsymbol{p}=\rho_{\rm n}(\boldsymbol{v}_{\rm n}-\boldsymbol{v}_{\rm s})V.$$

激发产生以前，液体的总动量是 $\rho V\boldsymbol{v}_{\rm s}$，存在激发时，单位体积的总动量为

$$\boldsymbol{j}=\rho\boldsymbol{v}_{\rm s}+\rho_{\rm n}(\boldsymbol{v}_{\rm n}-\boldsymbol{v}_{\rm s}).$$

定义 $\rho_{\rm s}=\rho-\rho_{\rm n}$，则上式可写成：$\boldsymbol{j}=\rho_{\rm n}\boldsymbol{v}_{\rm n}+\rho_{\rm s}\boldsymbol{v}_{\rm s}$，这就是动量方程(1.2)式. 再考虑动量和能量平衡就可得到(1.5)式和(1.9)式.

到此为止我们已导出二流体模型的所有一阶方程.关于与速度的二次方有关的运动的二阶方程,由 Landau 和 Lifshitz 及 Khalatnikov 导出,但它们对很多实验并不重要,仅对大幅值的二声实验等少量实验有关.

从元激发推导出二流体模型的过程中,我们对其中的四个参量 ρ_n,ρ_s,$\boldsymbol{v}_n$ 和 $\boldsymbol{v}_s$ 有进一步的了解.物理意义较明显的量是 $\boldsymbol{v}_n$,它代表元激发的漂移速度.与正常液体中的粘滞系数相联系.$\boldsymbol{v}_s$ 没有简单的解释,通常被描述为"背景"的速度,在推导中液氦在 $T=0$ K 时以速度 $\boldsymbol{v}_s$ 运动,然后 $T>0$ K 时产生热激发,有一个漂移速度叠加其上.到底 $\boldsymbol{v}_s$ 是什么并没有说明.激发的总动量 $\boldsymbol{P}$ 是由统计概念导出的,然后从 $\boldsymbol{P}$ 来定义 ρ_n,即 $\boldsymbol{P}=\rho_n V(\boldsymbol{v}_n-\boldsymbol{v}_s)$,再从 ρ_n 定义 ρ_s.由此可见,ρ_n 是与激发的平均漂移动量相联系的.这个净动量是波矢在某一方向上的激发多于另外的方向上的平均效果,它是一个统计概念,没有真正的氦原子存在.同样,ρ_s 也是一个统计概念.这类似于磁场中弱顺磁材料的磁矩,它也是统计存在,并非与真正的离子或分子相联系.

1.4.3 液体 HeⅡ中的耗散过程

从元激发讨论液氦中的不可逆过程,即耗散过程,导出热动力学系数 K(类似于热导率,具有热导率量纲)、粘滞系数 η_n,第一声的传播和衰减与第二声的传播和衰减.由于液氦的激发谱复杂,碰撞类型多,计算繁杂.这里将不涉及理论计算,仅给出结果,并和实验比较,对计算有兴趣的读者可参阅 Landau 和 Khalatnikov 的原文[17].

热动力学系数 K 是由于一个温度梯度引起的不可逆热流的度量.这必须与两个流体的对流引起的热流区别开.后者传热非常有效,过程是可逆的,而前者要小得多,所以在实验上,无法用通常测量热导的办法测出 K,它仅能反映在第二声的衰减系数中.由于 K 与激发之间的相互作用以相当复杂的方式联系在一起,所以它与普通液体的热导率还是不一样的.譬如,在 $T<0.6$ K 时,HeⅡ中的激发只有声子,计算表明声子流受声子散射对 K 的贡献为零.当 $T>0.6$ K,有足够的旋子存在,这时 K 有两部分贡献,一是声子流受旋子散射,二是旋子流受旋子散射,因此

$$K=K_{ph}+K_r.$$

计算得到的旋子贡献 K_r 比较简单

$$K_r=5\Delta^2\eta_r/p_0^2T.$$

式中,Δ 和 p_0 是已知的,η_r 是旋子对 η_n 的贡献部分,可从实验上得到.这样 K_r 与 T 的关系就可很容易算出.但 K_{ph} 的表达式却很冗长,这里仅给出 Khalatnikov 计

算的 $K=K_{ph}+K_r$ 与温度的关系，结果表示在图 1.43 中.

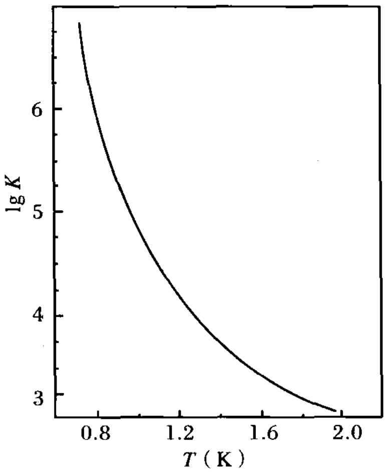


图 1.43 理论计算的 K 与 T 的关系

粘滞系数 η_n 是由速度梯度引起的耗散过程，它也由两部分贡献组成

$$\eta_n=\eta_r+\eta_{ph}.$$

计算得到 η_r 与温度 T 无关. Khalatnikov 没有计算 η_r 的具体数值，而从与实验比较得到. 他认为，实验上测量的 η_n 在 1.5 K$<T<$1.9 K之间，与 T 的依赖关系很小，于是可把这儿的 $\eta_n=\eta_r=1.2\times10^{-3}\text{mPa}\cdot\text{s}$. η_{ph}可算出，但公式太长，我们仅把理论计算的 η_n 在图 1.44 中与实验作比较. 当时计算时实验仅测到 1.3 K，而后来在低温下测的值与理论完全一致.

第一声声速和衰减系数可在一外加周期扰动下解运动方程得到. 计算结果给出

$$c_1=c_{10}+c_1',$$

$$c_{10}=\sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_s},\quad c_1'=\left(\frac{\gamma\beta_T}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}\left\{1+\frac{1}{2}\frac{(\gamma-1)c_{20}^2}{c_{10}^2-c_{20}^2}\right\}.$$

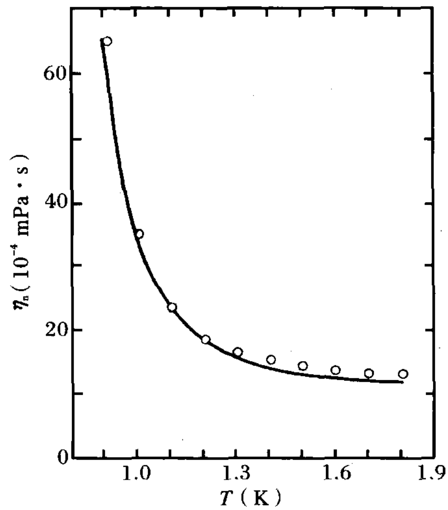


图 1.44 理论计算的 η_n 与实验(◦)比较

c'_1是考虑液体的热膨胀对 c_1 的修正，式中 c_{20}是二声声速，$\gamma=\frac{c_p}{c_V}$，β_T 热膨胀系数. 理论计算与实验测量的比较在图 1.45中给出. 精确测量表明在 $T=0.7$ K 处，c_1 有一个小的极大值，用 c'_1的方程给出很好的解释.

Atkins 等测量了不同压力下 12 MHz 的声波的声速. 结果表示在图 1.46 中. 声速随密度的增加而增加. 由上述测量可以得到声速与密度的依赖关系，即微分系数$(\partial c/\partial \rho)$，它是决定声子与声子、声子与旋子之间相互作用大小的一个重要参数.

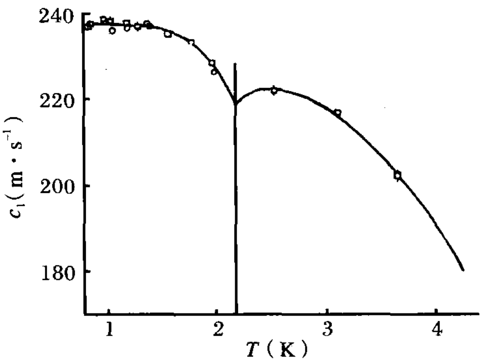


图 1.45　在饱和蒸汽压下测量的 c_1

(▫)为 2.0 MHz，(◦)为 12.1 MHz

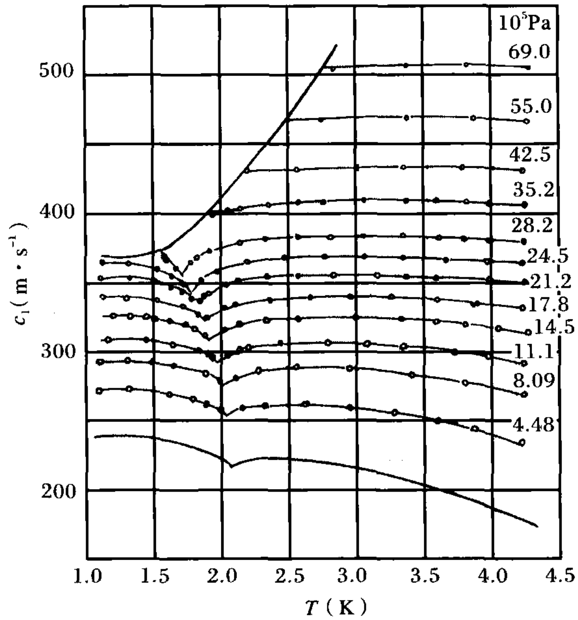


图 1.46　第一声速 c_1 与压强的关系，声波频率为 12 MHz

第一声吸收系数为

$$\alpha_1 = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho c_1^3}\left[\frac{4}{3}\eta_n + \zeta_2 + (\gamma - 1)\frac{K}{C}\right].$$

式中，K 为热动力学系数，C 是液氦比热，ζ_2 是第二粘滞系数中的一个．第二粘滞系数是由于液体的体积变化(或密度)引起的，体积压缩和膨胀是一个不可逆过程．第二粘滞系数用 ζ 代表．在蒸汽压下测量的第一声衰减在图 1.47 中给出．λ 点以上的吸收由 Stokes-Kirchhoff 关系表征，即 $\alpha = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho c^2}\left[\frac{4}{3}\eta_n + (\gamma - 1)\frac{K}{c_p}\right]$．$\lambda$ 点处有一反常．在 λ 点以下有一个吸收峰，约在 1 K 附近．这可以定性解释如下：温度一定时，第一声的吸收与声频率有关，当声波周期与在液体中的弛豫时间可比拟时，吸收出现极大．在低频端和高频端迅速变小．如果我们固定频率，设法改变液体中的弛豫时间，同样会出现极大．而弛豫时间是随温度迅速改变的，这样吸收系数和温度的关系上就出现一个极大值．定量比较可用公式计算．图 1.48 给出约化吸收系数 $\alpha_r = \alpha_1 \Big/ \left(\frac{2\pi^2 f^2}{\rho c^3}\right)$ 与频率和温度的关系．要注意的是 α_r 低频时大，但 α_1 低频时就小了．

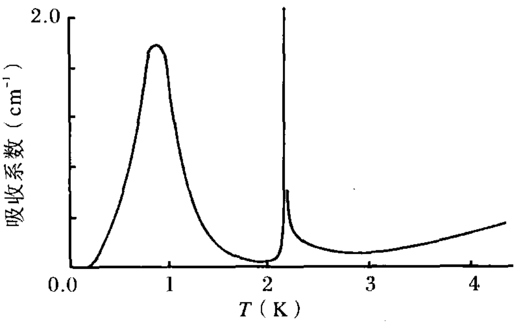


图 1.47　第一声吸收系数与温度的关系

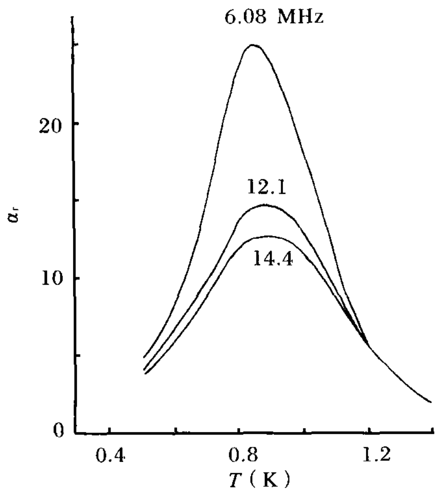


图 1.48　约化吸收系数 α_r 与频率、温度的关系

第二声声速和衰减系数也是解液氦的运动方程得到的．c_2 的表示式前面已给出．α_2 的表达式为

$$\alpha_2=\frac{2\pi^2 f^2}{\rho c_2^3}\left\{\frac{\rho_s}{\rho_n}\left[\frac{4}{3}\eta_n+(\zeta_2+\rho^2\zeta_3-2\rho\zeta_1)\right]+\frac{K}{C}\right\}.$$

式中，ζ_1，ζ_2 和 ζ_3 均是第二粘滞系数. 上式仅适用于 0.8 K 以上的温区. 式中两项对 α_2 的贡献的计算值在图 1.49 中给出. 由曲线可见，对 α_2 主要由 K/C 项贡献的. 实验上测量 α_2 有一定困难，为了能测到衰减讯号，必须使用 100 kHz 的脉冲，就要考虑衍射效应和声波束的几何扩散. 由几个小组测量的 α_2 与 Khalatnikov 的计算值在图 1.50 中给出. 他的计算未用调整参数，且在实验以前，可见理论和实验符合相当好.

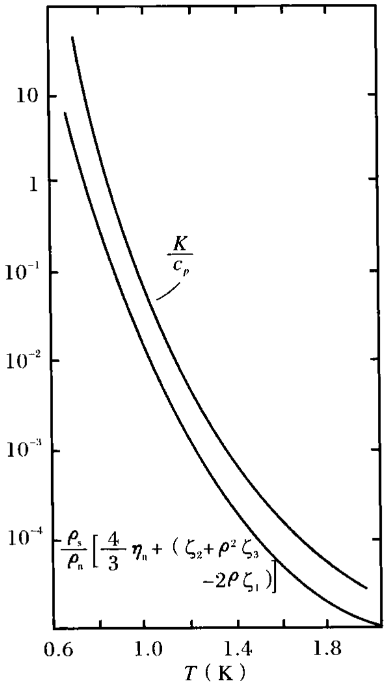


图1.49 Khalatnikov 对 α_2 的计算值

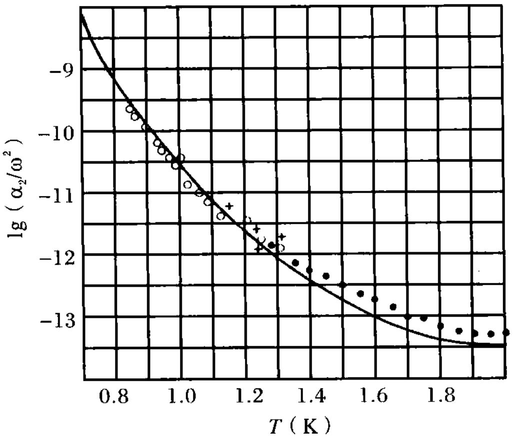


图 1.50 用几种方法测量的 α_2 和 Khalatnikov 计算值的比较

1.4.4 色散曲线的实验和理论研究

Landau 给出的色散曲线是液体的一个常数，与温度无关. 中子散射实验发现与温度有关. 图 1.51 给出 Yarnell 等人的测量结果. 随着温度的升高，极小值减

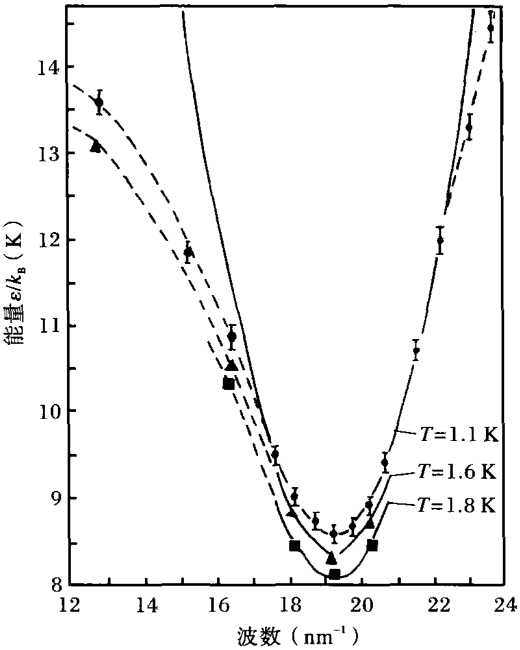


图 1.51　色散曲线与温度的关系

小，与温度有关是因为激发之间存在相互作用，而 Landau 在处理中是忽略的. 在激发数目比较少时，Landau 的处理仍是一个很好的近似，这相当于 $T<1.5$ K.

旋子谱中的 Δ 与压强有关，Δ，p_0 和 μ 的数值可从熵和二声数据分析中得到，均与压强有关. 近来用 Raman 散射可以得到 Δ 的值，测出的 Δ 与温度的关系表示在图 1.52 中[18]，与中子散射得出的 Δ 与 T 的慢变化关系一致. 但这本身还有争议，值得进一步研究[19].

声子谱部分，Landau 给出的关系是线性的，$\varepsilon = c\hbar k$，c 是声速，应是常数. 但近来精确的中子散射测量表明并非线性，测量值在图1.53 中给出[20].

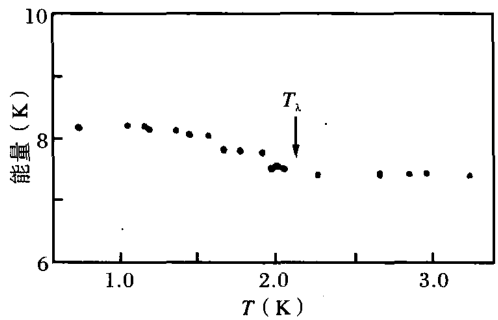


图 1.52　Ohbayashi 等在压强 $p=5$ kg · cm^{-2}下从 Raman 散射得到的 Δ 与 T 的关系

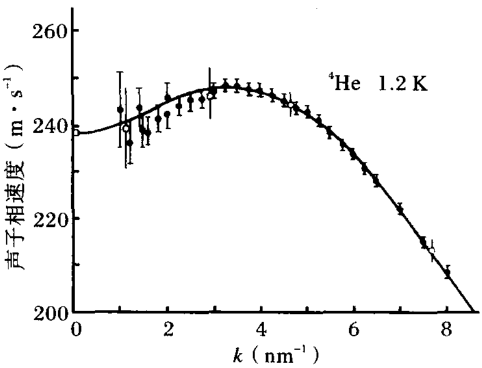


图 1.53　中子散射测量的低波数范围的色散曲线，以 $\varepsilon/\hbar k$ 对 k 给出

对 Landau 能谱的其他部分在中子散射实验基础上作了深入的研究. 人们把

波数10 nm^{-1}附近的曲线称为极大子激发(maxon excitation).为了解释一些实验,Glyde和Griffin提出对色散曲线的新的解释.Griffin等[21]给出如图1.54的色散曲线,认为低波数时零声激发为主(关于零声参看第二章),在10 nm^{-1}<Q<20 nm^{-1}之间是极大子-旋子的单粒子激发,由图1.54曲线(c)表示.但对声子和极大子之间的范围仍不清楚.用此图像解释了从静态结构因子得到的准粒子贡献的权重与Q的关系.

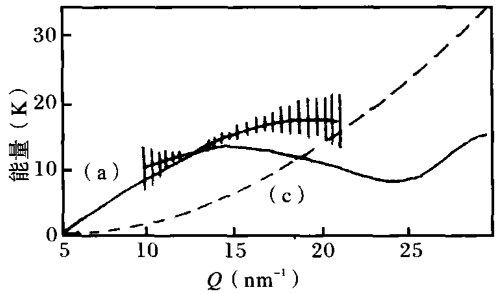


图1.54 Glyde和Griffin对声子-极大子-旋子色散关系的解释,虚线表示$Q^2/2m$

1.5 液体HeⅡ中的波函数——Feynman理论

Landau给出了HeⅡ中的激发谱,在低波数时的元激发是声子,高波数时的元激发为旋子.为了激发一个旋子,需要一个最低能量Δ,所以在足够低的温度,旋子不可能对热性质有所贡献.

Feynman从波函数导出了Landau的激发谱.由于激发谱已经知道,只要找到相应的波函数$\psi_{ph}(\boldsymbol{k})$和$\psi_r(\boldsymbol{k})$,从以下方程得到能量$\varepsilon_{ph}$,$\varepsilon_r$应和Landau能谱一致

$$\varepsilon_r = \int \frac{\psi_r^* \hat{H}\psi_r \mathrm{d}^N \boldsymbol{R}_i}{\psi_r^* \psi_r \mathrm{d}^N \boldsymbol{R}_i}.$$

假如试探波函数不够理想,再作修正.当然波函数的做出只能根据量子力学的一般原理.下面我们先看基态波函数.

由于两个氦原子之间相互作用势能的性质，当两个氦原子间距略大于0.27 nm时，是很弱的吸引力，而只要略小于0.27 nm，就有很强的排斥力. 加上液氦密度很小，原子间距特别大，约0.36 nm. 所以氦原子可以很容易从一个位形自由地变化到另一个位形. 强的排斥力保证原子不能重叠，因此我们可以把氦原子设想成直径为0.27 nm的硬球的集合，它们可自由移动，并保持尽量均布. 基态波函数必须反映这些特征.

Feynman把基态波函数写成$\varphi(\boldsymbol{R}_1,\boldsymbol{R}_2,\cdots\boldsymbol{R}_N)$，它是$N$个氦原子的坐标$\boldsymbol{R}_i$的复杂函数，但有一定的值. $|\varphi(\boldsymbol{R}_1,\boldsymbol{R}_2,\cdots\boldsymbol{R}_N)|^2$代表在基态时对某一位形$(\boldsymbol{R}_1,\boldsymbol{R}_2,\cdots\boldsymbol{R}_N)$找到它的概率. 由于上面提到的液氦中的原子可自由游动，只要不重叠，所以对于原子挨得太近的组态，φ值为零，而对于原子尽量互相分开的组态，φ有极大值. 波函数φ无波节. Feynman并没有去解这个复杂的基态波函数，只是给出以上的性质，因我们感兴趣的还是激发态.

1.5.1　声子的波函数

Feynman参照谐振子的波函数形式，把低能激发态的波函数写成

$$\psi_{\text{ph}}=\left[\sum_i \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_i)\right]\varphi.$$

其中，φ是上面引入的基态波函数. 括弧中的实部为$\sum_i\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_i)$，对$\boldsymbol{R}^N$组态半数为正，半数为负，似乎与$\varphi$的乘积要为零. 但要注意到基态波函数代表很多组态的概率，不可能每个组态的概率相等. 基态的零点运动引起涨落，可看成是密度涨落的集，$\sum_i\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_i)$项刚好从基态中捡出那些波数为$\boldsymbol{k}$的声子的涨落.

下面我们要证明除了ψ_{ph}外，没有比它能量更低的波函数存在了. 这就要求我们改变原子的位形产生新的波函数，对应另一种不同于声子的激发，而且能量要比声子的能量低. 这样的波函数必须满足以下的条件：首先它必须与基态波函数φ及声子波函数ψ_{ph}正交；要服从Bose统计，波函数必须是对称的；为了代表低能态，波函数在位形空间必须要有小的梯度，这是因为动能由$-(\hbar^2/2m)\nabla^2\psi$代表，如$\psi$梯度大，振子频率就高，能量也大.

为了作出这样的波函数，我们必须在位形空间长距离上移动一个原子，以确保小的梯度. 但这种原子的移动又不能产生密度的涨落，因一旦产生密度涨落，就产生了声子. 为了说明这种情况，我们看图1.55. 假如我们把原子A经过多个原子间距移至B，原来的A位产生一个空位，这是不希望的密度涨落，为了补偿它，我们再把A′原子移至A附近的B′位. 变动以后的位形接近原来的位形. 我们这样做的目

的是为了产生一个梯度小的激发态波函数.但实际情况却不然.根据原子的不可区分性质,上述的变动等于把原子A移至B′及把原子A′移至B.这可是在非常小的距离上的变动,从而形成的新波函数的梯度相当大,还是代表一种高能激发态.从此可得出结论:比声子能量更低的激发态在液体HeⅡ中是不可能存在的.

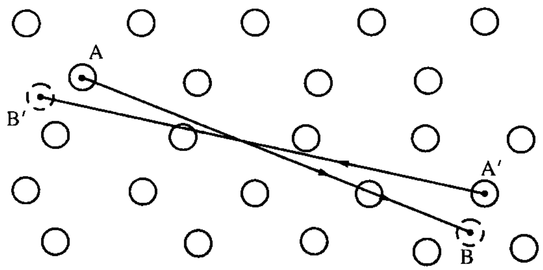


图1.55 两个原子大的位移实际可以用小的位移代替[22]

1.5.2 高能量激发态的波函数

对较高能量的波函数,Feynman在1954年写出了第一个试探波函数[22]

$$\psi = \left[\sum_i f(\boldsymbol{R}_i)\right]\varphi.$$

$f(\boldsymbol{R})$具有这样的性质:假如液氦的原子处在位形A的α位置上,这时ψ具有最大的正值;而当处在位形B的β位置上,ψ具有最大的负值.由于Bose统计缘故,α位置和β位置之间的间距相差不能大于一个原子间距.这样,若原子确定在α位置,则$f(\boldsymbol{R}) = +1$;若在β位置,则$f(\boldsymbol{R}) = -1$,在其他中间位置$f(\boldsymbol{R})$将在两个极值之间光滑地变化.

Feynman用变分法求得$\sum_i f(\boldsymbol{R}_i)$的最佳形式

$$f(\boldsymbol{R}) = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}),$$

代入

$$E \leqslant \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi \mathrm{d}^N\boldsymbol{R}_i}{\int \psi^* \psi \mathrm{d}^N\boldsymbol{R}_i}.$$

其中,$\hat{H}$为液氦的哈密顿量.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + V - E_\varphi.$$

式中，V 是系统势能，E_φ 是基态能量．求得

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2 k^2}{2mS(\boldsymbol{k})}.$$

这里，$S(\boldsymbol{k})$是两个原子相关函数 $p(\boldsymbol{R})$的 Fourier 变换

$$S(\boldsymbol{k}) = \int p(\boldsymbol{R})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R})\mathrm{d}^3 R.$$

$p(\boldsymbol{R})$是找到一个原子距离给定的一原子 $\boldsymbol{R}$ 处的概率，可从 X 光散射实验得到．测得的 $S(\boldsymbol{k})$在温度 1K 至 4K 的范围，我们要求的是基态时的 $S(\boldsymbol{k})$，即 0 K 时的值．不过 $S(\boldsymbol{k})$与温度的依赖关系不是很强烈，所以可用外推法得到．Feynman 取得 $S(\boldsymbol{k})$值如图 1.56 中所示．然后用 $S(\boldsymbol{k})$值代入 $E(k)$，得到激发谱，如图 1.57 中 A 所示．此计算曲线与中子散射实验所得激发谱类似，但极大值和极小值的高度差得较远．Feynman 得到的 Δ 值差不多是实验值的两倍．这个矛盾的原因在于此波函数太简单．若把 $f(\boldsymbol{R})$代入波函数表达式

$$\psi = \Big[\sum_i \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_i)\Big]\varphi.$$

这实际上就是前面给出的声子波函数．但高波数的激发明显与声子激发不一样，所以此波函数到高波数时不是很好的近似．

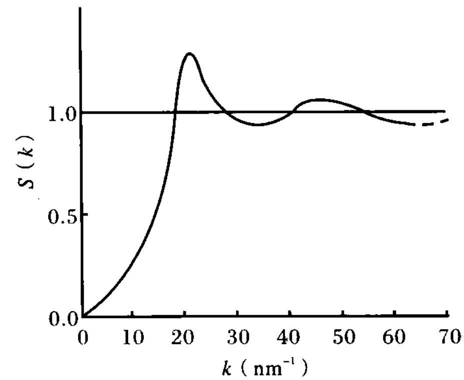


图 1.56　液氦的结构因子 $S(k)$

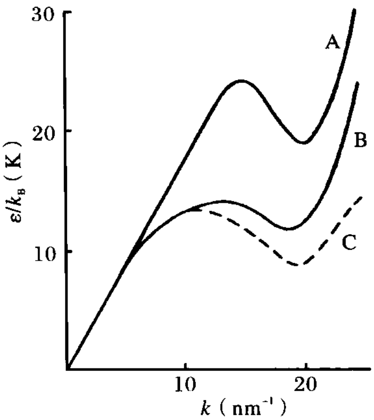


图 1.57　液体 HeⅡ中的激发谱
A 为 Feynman1954 年的计算值；B 为 Feynman 和 Cohen 1956 年计算值；C 为中子散射得到的能谱

1.5.3 Feynman 和 Cohen 的波函数

1956 年 Feynman 和 Cohen 提出了一个改进的波函数[23]

$$\psi = \left[\sum_i \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_i)\right]\left\{\exp\left[\mathrm{i}\sum_{j\neq i}S(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)\right]\right\}\varphi.$$

式中,第二项代表无旋的背景流动,它可从变分法导出,但解此方程是太复杂了,于是 Feynman 和 Cohen 作了两个近似.一个近似是

$$S(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)=A\cdot\frac{\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}{R^3}, A\text{ 待定}.$$

另一个近似是

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}S}=1+\mathrm{i}S.$$

这样把波函数写成最后的形式

$$\psi = \left[\sum_i \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_i)\right]\left(1+\mathrm{i}\sum_{j\neq i}A\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{ji}/R_{ji}^3\right)\varphi.$$

把此波函数代入能量表达式.这样得到的激发谱表示在图 1.57 中的 B.这就比 A 好多了,$\Delta/k_B=11.5$ K,仍比实验值 8.65 K 略高.不过考虑到计算的复杂性,这个激发谱应该说是很满意了.

下面我们再看一下上述波函数的性质.如果把总动量算符操作到波函数上,可得本征值为$\hbar\boldsymbol{k}$,这是正常流体的动量.上述波函数当 $\boldsymbol{k}$ 比较小时,$S(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)$趋向于零,过渡到声子波函数.波函数中的第二项代表无旋的背景流动.这就是超流的运动.所以此波函数已包括了可导致二流体模型所需要的一切特征.

从波函数的讨论我们可以看到,声子是和密度涨落或原子的振动相联系的,物理意义比较明确.但旋子到底是什么?没有简单的解释.不过可以从$\left\{\exp\left[\mathrm{i}\sum_{j\neq i}S(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)\right]\right\}$这一项的由来作些推理.Feynman 和 Cohen 是在处理^{3}He 原子在^{4}He 超流背景中运动,求^{3}He 原子的能量时,在波函数中引进了上述这一项的,而^{3}He 原子在^{4}He 超流背景下的行为极像旋子那样的激发.所以我们可以这样来理解旋子:一个^{4}He 原子迅速通过其他^{4}He 原子时,所有其他^{4}He 原子必须让路,这种^{4}He 原子的快速运动就是旋子激发[4].

1.6　Bose－Einstein 凝聚

Landau 给出了液体 He Ⅱ 的激发谱，并由中子散射实验证实. Feynman 给出了波函数，算出的激发谱也很好. 现在的任务应从量子力学的第一原理提供一个严格的证明：氦原子的集合的行为像一个准粒子的集合. 氦原子的力场是知道的，但涉及强相互作用体系，计算却是非常困难的. 下面我们将简要叙述这方面的理论计算. 最近在稀薄碱金属原子气体上的 Bose-Einstein 凝聚的实验工作取得重大突破，这对理解液氦中发生的宏观量子现象极有益. 本节中也将介绍此工作.

1.6.1　London 理论

第一个做这方面计算的是 F. London[24]. 他认为液氦中的超流转变和 1924 年 Einstein 预言的一个理想气体的 Bose 凝聚完全类似. 把理想 Bose 气体的凝聚温度 T_c 当作超流转变温度 T_λ，即

$$T_\lambda = \frac{h^2}{2\pi m k_B}\left(\frac{N}{2.612V}\right)^{2/3}. \tag{1.20}$$

式中，k_B 为玻尔兹曼常数，V 为液氦的体积，m 是氦原子质量，N 是粒子总数. 如果把这些量代入可算得 $T_\lambda = 3.13$ K. 此值与实验值 2.17 K 倒相差不远，但进一步计算得到的结果与实验不符.

温度为 T 时处在最低能级 $\varepsilon = 0$ 的粒子数密度为

$$n_0(T) = n\left[1 - \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3/2}\right].$$

n_0 与 n 具有相同的数量级，称为玻色-爱因斯坦凝聚. 由于凝聚在 $\varepsilon = 0$ 的粒子其动量、能量和熵都等于零，所以也称动量空间的凝聚. 但在梯度场的作用下，在坐标空间也能观察到 Bose 凝聚现象.

在 $T < T_\lambda$ 时，理想 Bose 气体的内能为

$$U = 0.770 N k_B T\left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3/2}.$$

定容热容量为

$$C_V = 1.925 N k_B\left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3/2}.$$

在 $T<T_c$，C_V 按 $T^{3/2}$ 随温度上升而增加，在 T_λ 处达到极大值 $1.925Nk_B$. 在 $T>T_\lambda$ 时，随温度的提高，从极大值逐渐下降至高温时的经典值 $\frac{3}{2}Nk$. 在 $T=T_\lambda$ 时，比热是连续的，没有比热跳跃.

从理论上得到的理想玻色气体的凝聚是一个三级相变，这也是目前知道的唯一的三级相变的例子；而实验上液氦的超流相变是二级相变，我们在第二节中已详细叙述过. 玻色子组成的理想气体，它的能谱是 $\varepsilon=\frac{p^2}{2m}$，低温下的比热正比于 $T^{3/2}$；而低温下的液体 He Ⅱ 的能谱是声子的能谱，更像固体的行为，比热正比于 T^3. 从公式(1.20)式中可知，T_λ 正比于 $(N/V)^{2/3}$，这意味着压力增加 T_λ 将增加；而液氦的 λ 线却与此相反，随压力的增加 T_λ 减小. 最后就是不呈现超流动性.

虽然 London 的理论与实验不符，但他提出的玻色凝聚的思想无疑是正确的，只是他考虑的是无相互作用的理想气体，而液氦是具有强相互作用的液体.

1.6.2　Bogoliubov 理论

1947 年 Bogoliubov 发表了一篇论文，把液氦看做有弱相互作用的玻色子组成的稀薄气体[25]，这显然比 London 的处理前进了一大步，但此文章发表后好些年才被人们认识到它的重要性. Bogoliubov从解薛定谔方程得到了能谱 $\varepsilon=cp$. 我们从这里可清楚看到，无相互作用的玻色气体的能谱是 $\varepsilon=p^2/2m$，是粒子型激发；而一引进相互作用，能谱就变成 $\varepsilon=cp$，是声子激发了. 后来又有很多人做了这方面的计算，都肯定 Bogoliubov 的结论是正确的.

Bogoliubov 在解薛定谔方程中使用了一个假设，使得方程容易求解. 由于玻色子遵守玻色-爱因斯坦统计，在接近绝对零度时，几乎所有的原子被凝聚到基态上，所以在基态上的粒子数将是宏观多. 此假定在弱相互作用的稀薄玻色气体条件下是成立的，但下面我们将看到在考虑强相互作用时，此假定就不成立了.

Bogoliubov 的论文是很难懂的，但幸运的是后来有很多理论物理学家从不同的处理方法都得到了与 Bogoliubov 同样的结论. 其中值得一提的是 Brueckner 和 Sawada[26] 的工作，比较直观. 假如我们从处在基态上的理想玻色气体出发，引入相互作用，若干原子就将散射出零动量态. 如果我们引入一个低动量的激发，则就会有更多数目的原子从零动量态散射出来. 根据计算，被散射出来的平均粒子数有以下形式

$$(\hbar/p)(\alpha Nm)^{1/2},$$

式中，N 是原子总数，m 是氦原子质量，α 是散射参数，平均粒子数附近的涨落为

$$(\sqrt{3}\hbar/2p)(\alpha Nm)^{1/2}.$$

上两式意味着，p 小时，从零动量态激发出来的平均粒子数及平均粒子数附近的涨落都将是很大的. 这种类型的激发态就不再像单粒子态，而是声子态.

1.6.3　理论的进一步发展

我们上面考虑了弱相互作用的稀薄玻色气体，得到了低波数下的声子激发谱，但未能得到旋子谱. 这并不奇怪，因液氦到底与一个弱相互作用的稀薄气体相差甚远. 为了得到 Landau 能谱中的旋子激发谱，还必须考虑更强的相互作用，这方面做了很多工作，但毕竟还未达到. 这里要考虑两个重要的因素. 一个是所谓的"抽空"效应(depletion effect). 在处理较强相互作用的较高密度的气体或液体时，Bogoliubov 的假定不再成立. 由于相互作用较强，有更多的粒子将被散射出基态，这种抽空效应将是很大的. 进一步的理论计算必须计及这一点. 另一个必须考虑的因素是背景流动，这在 Feynman 的第二个波函数中已提及.

理论研究的另一个方面是上面提到的凝聚态与二流体模型中的超流分量之间的关系. 理论的计算指出，当温度达到零度时，处在零动量态的原子数与原子总数之比为 13%，而一些实验测量的值也表明趋向于这个百分比，这表示在图 1.58 中.

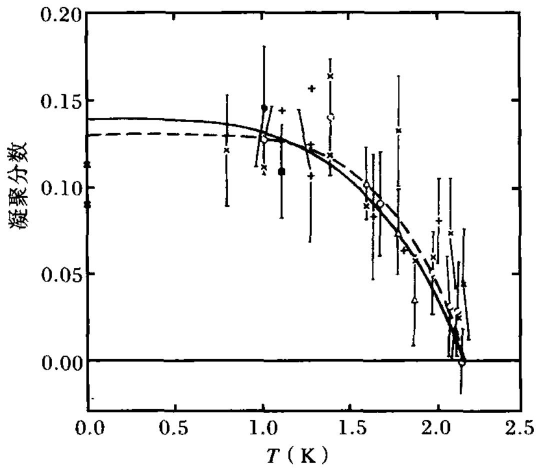


图 1.58　凝聚分数的估计

实验值是从中子散射、表面张力测量中导出的，实线和虚线代表理论计算的曲线；圆圈、乘号、加号，方框和三角表示不同实验者的测量

但二流体模型给出的值以及实验测量的超流分数 ρ_s/ρ 恰是 100%(当 $T=0$ K).这两者到底是同一个概念还是不同的概念,还需进一步的理论和实验来澄清.有关这方面的工作可参看 Svensson[27] 的评论文章.

除了理论计算考虑更强的相互作用外,实验工作转向另一方面,研究弱相互作用的稀薄 Bose 气体与理论比较,包括氦气体和其他气体.

1.6.4 Bose 凝聚的实验观察

Bose-Einstein 凝聚(BEC)是指在一个临界温度以下有宏观的粒子数占据量子力学的基态.对均匀样品,BEC 也称动量空间的凝聚,在坐标空间凝聚质与正常成分并不分离.但当一个玻色气体处于任何非均匀势场中,如原子阱、地球的重力场等,则凝聚质和正常成分在坐标空间是分离的.这就允许人们进行直接观察.

在 1995 年以前,BEC 仅在动量空间中看到.如前面所述,液体^{4}He 的凝聚质分数是由中子散射决定的(见图 1.58).在 1993 年,J. L. Lin 和 J. P. Wolfe 在 Cu_2O 中观察到激子(电子、空穴束缚对)气体的 BEC,是由观察激子粒子的能量分布而导出的[28].1995 年,BEC 的观察取得了重大进展.先后在 Na,Rb 和 Li 原子气体中观察到 BEC.接着在稀薄的 Na 原子气体中在实空间看到 BEC.

在弱相互作用的体系中研究 BEC 有重大意义,它可从第一原理理解宏观量子现象.此研究会对更为复杂的体系中出现超流动性(液氦)和超导电性的理解有所帮助和促进,还会在凝聚态物理、原子物理、核物理、粒子物理和天体物理中起到重要的作用.

下面我们简单介绍美国 Colorado 大学[29] 和 MIT[30] 在 Rb 原子气体和 Na 原子气体中的工作.

在叙述他们的实验观察以前,先要讲一下他们所使用的制冷技术与我们做低温物理实验的制冷技术是完全不同的.在做液氦的超流动实验时,需把样品冷至 2 K 以下,采用的是液氦减压或^{3}He 制冷机及稀释制冷机.在 Cu_2O 中研究激子气体(稀薄)的 BEC 时.也是把样品置于减压的 1.8 K 液氦环境中.但在研究稀薄碱金属原子的气体的 BEC 时不能用上述的方法,这是因为它们的 Bose 凝聚温度在 nK 范围,目前只有核自旋体系本身可以达到和超过此温度,但用它冷却样品还只能到 μK 量级.

使稀薄原子气体冷却的方法主要用激光冷却和磁冷却技术.它们的基本原理是:单原子气体(很稀)的内能主要由原子的平动动能决定,只要设法降低原子的运动速度,就可使气体的温度降下来.这样就根本不要用液氮、液氦.但另一个技术必须使用,即要把这些气体约束在没有器壁的空间,与室温的器壁隔离,这用磁约束

等技术是可以做到的,就像约束高温的等离子体一样.

还有一个困难是如何在这样低的温度维持原子集的气态,而往往这些原子要变成固体.这就要求作为一个气体的热平衡时间要非常短,而从蒸汽变成固体的时间要很长,这样气体将在很长时间内保持亚稳态(超饱和蒸汽),使其能达到 Bose 凝聚.

能满足以上条件的冷却技术是使用激光冷却和俘获及磁俘获和蒸发冷却.

激光既用来冷却原子也用来约束原子.当共振的激光照射到原子上,将产生辐射压力.原子被激发,然后衰减,因而散射光子.每当原子散射一个光子时,由于动量传输原子将经受一个小的反冲力.为了冷却原子,使用多普勒效应.如果把激光频率调到原子的共振线的红边(即低于共振频率),此时原子若对着激光的方向运动,从原子看到的光进入共振频率,于是会散射许多光子,原子就受到了与运动方向相反的力,降低了原子的速度.如果激光束从所有的六个方向照射原子,净的效应将是原子总受到一个与其运动方向相反的力.原子的速度将降下来,从而使原子气体冷却下来.

激光还能作为一个“光学恒温器”,把原子与热的器壁隔离,加一个非均匀磁场,原子能级产生 Zeeman 移动,使辐射压力与空间有关,这个 Zeeman 移动控制着辐射压力,有效地产生一个势场,容纳这些原子,不与器壁接触.

以上仅是用激光冷却和俘获原子气体的原理性介绍,具体的方法各实验小组有所不同.实验安排和步骤请参阅文献[31].

下面介绍磁俘获和蒸发冷却.磁俘获是利用原子的磁偶极矩与一个适当配置的非均匀磁场之间的相互作用,把原子约束在一个磁的势阱中.虽然此作用力很弱,但足以约束激光预冷的原子.

蒸发冷却技术是由美国 MIT 的研究小组在长期研究自旋极化氢气体的 Bose 凝聚过程中发明的.他们使用此技术差不多达到凝聚温度了,但最终还是在 Rb 原子气体中先实现的.但此技术为其他研究组打开了达到 Bose 凝聚温度的大门.

蒸发冷却技术的原理说起来也很简单,就是把原子气体约束在磁场产生的势碗中,能量最大的那些原子允许溢出碗边,留下来的原子就更冷,此过程完全类似一杯咖啡的冷却过程.势阱的边缘随着原子气体的冷却而下降,因而可连续冷却至越来越低的温度.

除了应用上述两个冷却和俘获技术外,为实现 BEC 的目的,还必须让气体热平衡的时间与蒸汽变成固体的时间尽可能拉大差距.从自旋极化氢的研究得到启发,氢原子气体不是唯一的,而且可能不是最好的选择.使用重的碱金属原子气体更好.蒸汽中原子之间的热平衡靠原子的弹性散射维持,重碱金属原子有大得多的

弹性散射速率，热平衡时间短得多．而维持蒸汽亚稳态的时间相当长．因而从 1990 年以后，各研究组均使用碱金属原子气体来做 BEC 的工作，并获得成功．

实验装置出人意料地简单，Colorado 大学使用的 BEC 装置在图 1.59 中给出[32]．中间是一个小的玻璃容器，被抽成高真空后盛有很少量的 Rb 蒸汽．适当极化后的激光束从所有六个方向照进去，加上一个小的磁场梯度（10^{-3} T · cm^{-1}），形成激光势阱．激光功率只要几个 mW，使用二极管激光器就够了．这个势阱俘获蒸汽中低速度尾巴处的原子，这样得到 10×10^6 个原子，温度已处在 10 μK．此时蒸汽中原子的相空间密度已比室温蒸汽高 16 个量级，但离 BEC 还差 5 个量级．第二步关闭激光束，打开磁俘获场，采用磁冷却把原子云冷到 BEC 的温度及更低的温度．

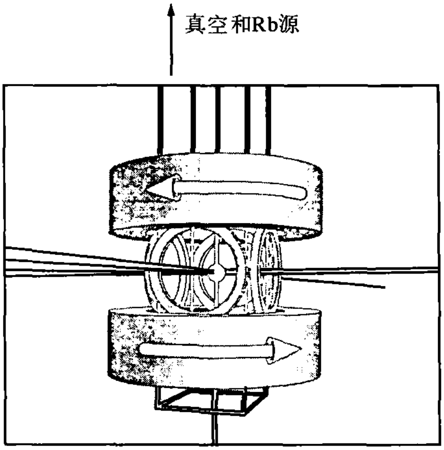


图 1.59　Bose -Einstein **凝聚的实验装置**

接着就要测量原子云的温度和速度分布，如果速度为零就得到动量空间的 Bose 凝聚．实验上采用吸收成像．用 26 μs 光脉冲使原子从 $5S_{\frac{1}{2}}$，$F=2$ 转到 $5P_{\frac{3}{2}}$，$F=3$．原子云的暗区成像输进 CCD（charge-coupled device）列阵，进行数字化，储存起来做分析用．照相以前，突然关掉磁俘获场，让原子云弹道式地膨胀．这种测量是破坏性的，每次要跑掉一些原子．但从加磁俘获场、冷却和成像的过程 3 分钟就可重复一次．从成像的数据分析可得原子云的温度和它的速度分布．俘获的原子云的二维速度分布由图 1.60 给出．图中左边的图对应 $T=200$ nK，像圆的小山，像 Maxwell-Boltzmann 速度分布．中间的图为 $T=100$ nK，约有 10^4 个原子．在圆小丘的顶部，有一个窄的尖塔在其中心露出，其速度为零．如果再进一步冷却，达到更低的温度，此时只剩下 2000 个原子，这表示在右边的图中．小山已完全消失，仅剩很窄的

尖塔.

上述行为正是我们期望的 Bose 凝聚.正常原子分布在很多能级上,形成 M-B 分布,像小山.而在谐势阱中处于基态的原子形成很窄的峰(速度分布),坐落在非凝聚原子形成的较宽的小山顶部.温度是由这些非凝聚原子的速度来测定的.

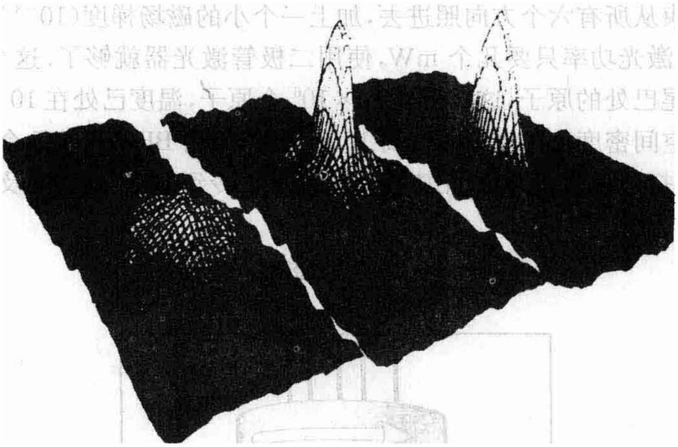


图 1.60　俘获原子云的二维速度分布图

从左至右为 $T=200$ nK,100 nK,≈ 0 K

实验上测量的凝聚质分数,N_0/N 与约化温度 T/T_0 的关系表示在图 1.61中.T_0 是理想气体在本实验用的势阱中的 Bose 凝聚转变温度,它从玻色子的统计力学直接计算而得[33].由于蒸发,原子数随温度而变,$T/T_0=1$ 时,$N\approx 50\ 000$;$T/T_0=0.6$ 时,$N\approx 12\ 000$.图中的理论曲线是理论计算值,$N_0/N=1-(T/T_0)^3$(对谐势阱).

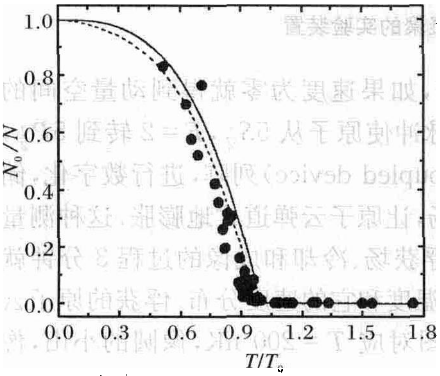


图 1.61　凝聚分数 N_0/N 随温度 T/T_0 的变化

原子云的能量与温度关系由图 1.62 给出.由于实验中原子数随温度变化,图中给出的是平均能量,E/N,并除以 k_BT_0.实线是理想气体理论预言.插图中 Δ 是能量与经典值 $E=\frac{3}{2}Nk_BT_0$ 的差.在 $T/T_0=1$ 时,Δ 表明 $E(T)$斜率的变化,即相变时 dE/dT,也就是比热的跳跃.

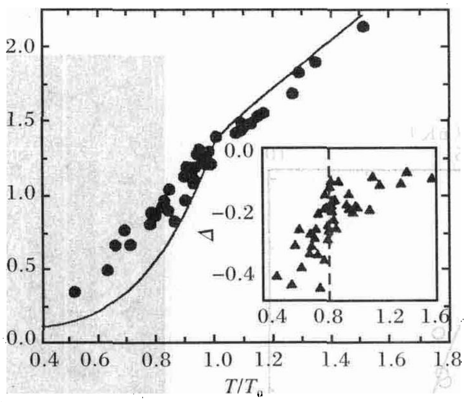


图 1.62 每个原子的能量与温度的关系

MIT研究组在Na原子气体上的实验采用的激光冷却和俘获与磁俘获和磁冷却技术略有不同[34]. 实验结果类似. 图1.63给出二维吸收成像图. 左边一个图代表刚好在转变温度以上原子云的速度分布；中间的图表示刚好出现Bose凝聚的情况；右图是几乎全部为凝聚质时的速度分布.

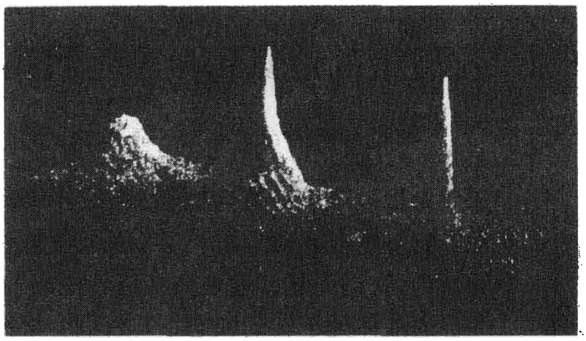


图 1.63 Na原子气体Bose凝聚的二维吸收成像图

凝聚质分数与约化温度 T/T_c 的关系在图1.64中给出，此处 T_c 即前面的 T_0. 实线也是理论曲线 $N_0/N=1-(T/T_c)^3$，与本实验符合很好.

1996年，MIT研究组用色散成像技术代替吸收成像，在实空间观察到Bose凝聚[35]. 这表示在图1.65中. 从左至右凝聚质分数逐渐增加. 从0%增至差不多100%(最右边的照片). 色散成像是非破坏性的，所以对同一凝聚质可多次成像. 原子云的磁俘获势阱的长短轴之比为6，轴向场曲率为 $1\times10^{-2}\ \mathrm{T\cdot cm^{-2}}$. 径向场曲

率为 0.3 T·cm^{-2}.

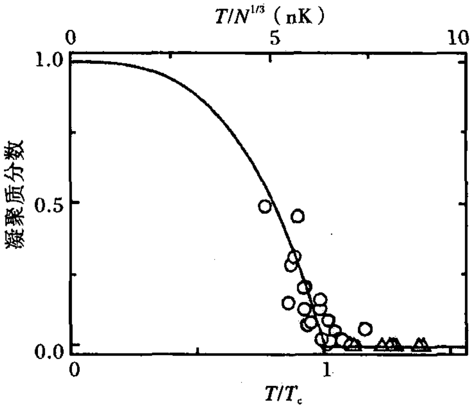


图 1.64 Na 原子气体 Bose 凝聚质分数与约化温度 T/T_c 的关系

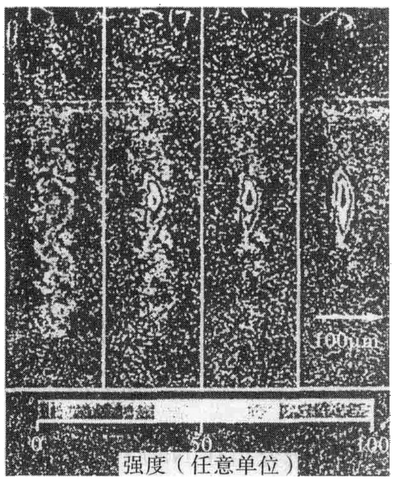


图 1.65 用色散成像得到的实空间的Bose 凝聚照片

1.7 旋转中的液氦和量子化涡线

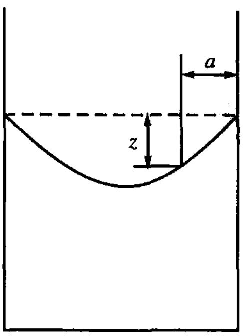


图 1.66 旋转中的液体形成弯月面

如果把液氦放在旋转圆筒中，液体 HeⅡ的性质是否会受到影响是本节要研究的内容.为了理解液体 HeⅡ在转动中的行为，我们先看普通液体在旋转中的一些基本特点.

普通液体处于转动状态下，液面将从原来静止状态下的平面变成弯月面，如图 1.66 所示.这是离心力和重力平衡的结果，自由表面(弯月面)遵守抛物线方程

$$z=\frac{\omega^2 a^2}{2g}. \tag{1.21}$$

式中，z 和 a 是弯月面上一点到原来的静止平面及容器壁的距离，g 是重力加速度.

为了求出转动液体中各处的速度分布，需要解经典液体的 Navier-Stokes 方程

$$\rho\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}+\rho(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}=-\nabla p+\eta\nabla^2\boldsymbol{v}+\frac{\eta}{3}\nabla(\nabla\cdot\boldsymbol{v}).$$

其中,ρ 为液体的密度,η 是液体的粘滞系数,p 是压强.下面我们作一些简化.在稳态时,$\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}=0$;当 ω 很小时,速度的二次方项可忽略;假定液体不可压缩,无压力梯度.这样得到一个简化的方程,即

$$\nabla^2\boldsymbol{v}=0.$$

边界条件是:$v_r=0,\frac{\partial v_\theta}{\partial\theta}=0$. v_r 和 v_θ 分别为速度的径向分量和切向分量.上式变成

$$r\frac{\mathrm{d}^2 v_\theta}{\mathrm{d}\theta^2}+\frac{\mathrm{d}v_\theta}{\mathrm{d}t}-\frac{v_\theta}{r}=0.$$

此方程有两个解

$$v_\theta=r\omega, \tag{1.22}$$

$$v_\theta=a_0^2\omega\cdot\frac{1}{r}. \tag{1.23}$$

式中,r 是容器中心至液体中该点的径向距离.(1.22)式代表液体像刚体一样转动的解;(1.23)式代表涡旋解.两个解的切向速度与 r 的关系表示在图 1.67 中.

第一个解是液体的整体转动.离旋转中心轴越远,速度越大.第二个解相反,在中心轴处出现中空的涡旋芯,ω 大时在容器中可从液面延伸到容器底部.离涡旋芯越近速度越高,随离芯距离的增大,液体的切向速度以$\frac{1}{r}$减小.我们把上述例子中的涡旋芯和周围旋转的液体称一根涡旋线,其长度从液面至底部.在某种情况下,液体中的涡旋线可以首尾相接形成涡旋环.(1.23)式中的 a_0 为涡旋芯的半径.

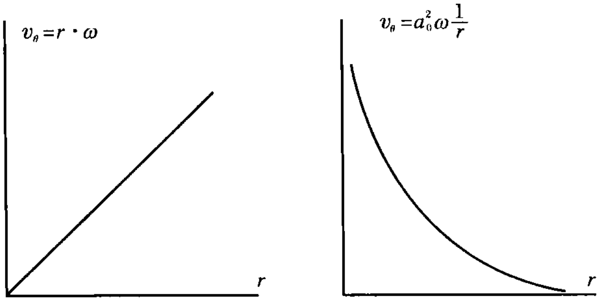


图 1.67　v_θ 与 r 的关系

1.7.1　旋转中的液体 HeⅡ

Landau 在给出二流体模型时,对 $\boldsymbol{v}_s$ 有一个假设,即 curl$\boldsymbol{v}_s=0$.另外又假定液体不可压缩,div$\boldsymbol{v}_s=0$.因此超流氦的运动满足 Laplace 方程

$$\nabla^2 \boldsymbol{v}_s = 0.$$

如果应用边界条件,在一个旋转的圆筒中的液氦,其边上的速度$\boldsymbol{v}_s=0$,则上述方程的解应为$\boldsymbol{v}_s=0$,液体保持静止($T=0$ K).

当温度$T>0$ K,有正常成分存在,如果超流部分不参与旋转,则(1.21)式应改写成

$$z=\frac{\rho_n}{\rho}\frac{\omega^2 a^2}{2g}.$$

上式表明,在$T=0$ K时,自由表面为平面.而当$T>T_\lambda$时,回到正常液体的弯月面,在0 K与T_λ之间,弯月面处在平面和正常液体弯月面之间,与温度有关.

为了验证上述关系,Osborne在1950年做了一个实验[36].液氦放在一个旋转的玻璃管中,通过外玻璃杜瓦的狭缝观察液面.发现当温度低于1.5 K时,弯月面的高度按上式应减小到正常高度的1/10以下,但观察到的弯月面高度却与正常液体时的一样.由此得出结论不管正常流或超流均参与旋转.Andronikashvili和其他一些科学家也做了类似的实验,得出了相同的结论.

一个定量的实验是由Hall于1957年完成的[37].他测量了转动HeⅡ的角动量.实验装置类似于Andronikashvili测量ρ_n的实验,但把盘的振荡改成旋转,测出扭矩,再算出总的角动量.设液体全部像刚体一样转动时的角动量为J_0,则突然起动后20秒钟左右液体就全部参与转动了.实验结果在图1.68中给出.由此证明全部液体HeⅡ都在旋转.这样就给二流体模型出了一个难题,二流体模型对旋转中的液体HeⅡ是否还适用?这需要进一步的实验研究转动中的液体HeⅡ的性质,寻找解释上述现象的理论.

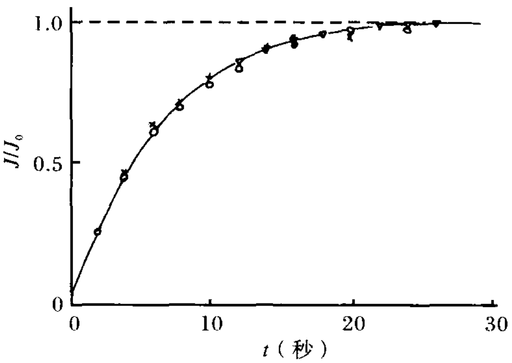


图1.68　Hall测量的旋转HeⅡ的角动量随时间的变化

1.7.2 转动液体 He Ⅱ 的实验性质

首先由 Andronikashvili 和 Kaverkin[38] 测量了转动中的He Ⅱ 的喷泉压(热-机械效应),发现转动中的 He Ⅱ 的喷泉压和静止的 He Ⅱ 一样,并没有因旋转而受影响.

Woods[39] 在 1961 年测量了转动中的液体 He Ⅱ 的激发谱,也和静止的液氦一样,激发谱在旋转中仍保持不变.

不过,不是所有的性质在转动中的 He Ⅱ 都和静止 He Ⅱ 一样. Hall 和Vinen[40] 测量了转动 He Ⅱ 的第二声声速和衰减. 实验装置在图 1.69 中给出. 左边的装置是一个轴向共振腔. 二声声波沿旋转轴方向传播. 加热器 T 是用 60 cm 长的合金线绕成饼型线圈,作为二声发生器. 接收器 R 形状与上同,由薄的磷青铜做成. 当整个装置在液体 He Ⅱ 中旋转时,共振腔中的讯号基本不变(转速约每秒几个弧度). 右边的装置是一个径向共振腔,二声声波垂直于旋转轴方向传播. 加热器 T 和接收器 R 都绕在中心圆柱上,二声声波从 T 经液体 He Ⅱ 至腔壁,然后反射回来到接收器 R. 当装置旋转时,发现讯号显著减小. 由于旋转引起的额外衰减与温度有关,与旋转速度成正比.

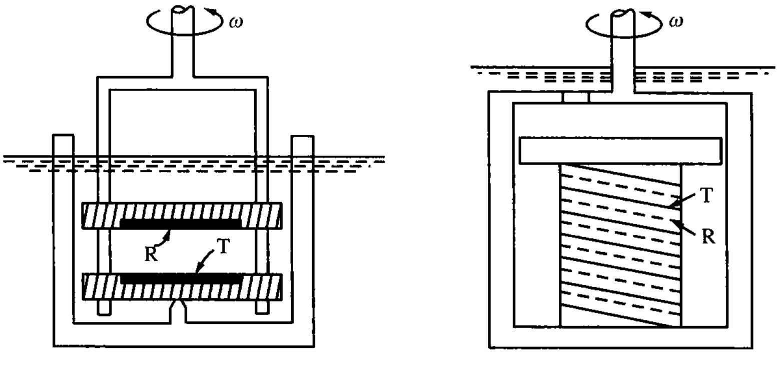


图 1.69 Hall 和 Vinen 测量二声的共振腔

另外 He Ⅱ 中的热传输也受到转动的影响. 此现象是由 Kapitza 首先观察到的. 他测量了一根内径为 0.62 mm、长 4 cm 的玻璃管的热流传输,并在玻璃毛细管中间插入一根直径为 0.50 mm 的玻璃杆,当中间的玻璃杆转动时,毛细管两端的温差显著增加. 说明 He Ⅱ 在转动时热流传输显著减小.

1.7.3　涡线和环流量子化

为了解释转动中的液体 HeⅡ的性质,我们必须引进新的概念来理解实验上给出的结果.现在我们考虑一个转动中的液氦处在足够低的温度(1 K左右),此时液氦基本上是超流的,即 $\rho_s=\rho$.由于氦原子之间没有粘滞相互作用,容器转动时不可能使液体 HeⅡ整体旋转.但实验上告诉我们,它的确是整体转动的,这就需要用新的模型予以解释.不过我们还必须顾及以下事实:很多的实验性质并不随转动而变,例如能谱,二流体模型仍是正确的,即 Landau 的假定 $\mathrm{curl}\,\boldsymbol{v}_s=0$ 必须满足. Hall 和 Vinen 的实验给我们一些启示,二声衰减在沿旋转轴方向不变,而沿垂直于旋转轴方向发生变化.这样会自然想到液体中的涡旋线可能起着作用,但涡旋线的涡芯不能太大,这样几乎所有液体还满足 $\mathrm{curl}\,\boldsymbol{v}_s=0$,但不是所有地方都满足.因此一些科学家就提出了一个假设:旋转中的液体HeⅡ中存在涡旋线的一个阵列,它们沿着旋转轴方向穿过液氦,由于这些涡旋线的存在,要增加一点液体的能量,但允许 HeⅡ整体转动,且保证几乎所有的液体具有 $\mathrm{curl}\,\boldsymbol{v}_s=0$.

为了定量说明上述假设,我们引进一个物理量——环流.在超流液体中,如果存在一个轴对称的涡旋线,它的环流是

$$\kappa=\oint \boldsymbol{v}_s\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}.$$

如果积分途径包围涡旋线,可以得到流体的速度

$$|\boldsymbol{v}_s|=\frac{\kappa}{2\pi r}.$$

如果积分途径不包围涡旋线,则

$$\oint \boldsymbol{v}_s\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}=0.$$

这表明 $\mathrm{curl}\,\boldsymbol{v}_s=0$.在上述流体的速度场情况下,每一个原子具有轨道角动量为

$$r\cdot m|\boldsymbol{v}_s|=\frac{m\kappa}{2\pi}.$$

涡旋线中间有一个中空的芯,它的半径为 a_0,我们可以用表面张力与伯努利力之间的平衡得到 a_0 的大小,即

$$\frac{2T}{a_0}=\frac{1}{2}\rho v^2=\frac{1}{2}\rho\left(\frac{\kappa}{2\pi a_0}\right)^2.$$

式中,T 为表面张力.则

$$a_0=\frac{\rho\,\kappa^2}{16\pi^2 T}.$$

液氦的密度 ρ 和表面张力 T 是知道的，而环流 κ 还不知，我们用一下后面要讲的结果来估计 a_0 的大小. 环流 κ 在 HeⅡ 中是量子化的，$\kappa = nh/m$. n 是正整数，h 为普朗克常数，m 为氦原子质量，且令 $n=1$，则

$$a_0 = \frac{\rho h^2}{16\pi^2 T m^2} \approx 0.03 \text{ nm}.$$

由于氦原子大小为 0.27 nm，原子间距约为 0.36 nm，上式得到的涡旋芯的半径 a_0 如此小，就不可能再说涡旋芯是中空的了. 只能说波函数趋向于零.

从上面的讨论我们可以看到，只要积分的闭合曲线不绕过涡旋线，仍能满足 $\mathrm{curl}\,\boldsymbol{v}_s = 0$，但在涡线周围 $\mathrm{curl}\,\boldsymbol{v}_s \neq 0$. 所以任何一个环路只要不包含涡线，积分均为零，也就是说液体中几乎都能满足 $\mathrm{curl}\,\boldsymbol{v}_s = 0$ 的条件.

下面我们再来估计一下涡旋线的密度. 设容器的半径为 r，此圆筒存有超流氦，以 ω_0 的常角速度旋转. 在不是太低的转动速度时，这些涡线有一个均匀的分布，每一根涡线从底部穿出液面，平行于旋转轴方向. 由于超流氦以整体旋转，这时整个液体的环流为

$$\oint \boldsymbol{v} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = r\omega_0 \cdot 2\pi r = 2\pi r^2 \omega_0.$$

这里，$\boldsymbol{v}$ 是整体旋转时的切向速度，等于 $r\omega_0$，同时整个液体的环流还可以用另一种方式计算，设液体中涡线的密度为 n_0，每根涡线的环流为 $\kappa = \oint \boldsymbol{v}_s \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = h/m$. 因此总的环流是 $n_0 \kappa \cdot \pi r^2$，它应等于上面计算的总环流，即

$$\pi r^2 n_0 \kappa = 2\pi r^2 \omega_0,$$

得到

$$n_0 = \frac{2\omega_0}{\kappa} = \frac{2\omega_0 m}{h}.$$

若令 $\omega_0 = 1$ 弧度・秒$^{-1}$，代入上式可得 $n_0 = 2000\ \mathrm{cm}^{-2}$，涡线之间的距离约 0.2 mm.

现在我们证明对 HeⅡ 中的涡线，环流是量子化的，即

$$\oint \boldsymbol{v}_s \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = n \cdot \frac{h}{m}. \tag{1.24}$$

这里，$h = 2\pi\hbar$，m 是氦原子的质量，n 为正整数.

这个结论最早由 Onsager 于 1949 年提出的. 令 φ_0 为基态波函数，激发态波函数写成

$$\psi = \varphi_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}k \cdot \sum_j r_j}.$$

$\boldsymbol{r}_j$ 是第 j 个原子的位置矢量. 环流的积分路径像念佛的佛珠串，每一个佛珠代表一个原子，顺序排列，首尾相接. 如果顺着次序转动一个原子的间距，第一个原子移至

第二个原子的位置处，而第二个原子移至第三个原子位置处，依此类推，最后一个原子移至第一个原子处. 由于 Bose 统计，此变化不影响波函数，两者 ψ 相等，即

$$\boldsymbol{k}\cdot\sum_j \boldsymbol{r}_j = 2\pi n.$$

因 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}=m\boldsymbol{v}$，上式变成

$$\frac{m\boldsymbol{v}}{\hbar}\cdot\sum_j \boldsymbol{r}_j = 2\pi n.$$

用积分代替求和 $\oint \boldsymbol{v}_s\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}=\boldsymbol{v}\cdot\sum_j \boldsymbol{r}_j$，可得

$$\oint \boldsymbol{v}_s\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = n\cdot\frac{h}{m}.$$

上述证明简单明了，采用电子轨道量子化的类似方法，但这是在 Feynman 给出波函数以前. 下面我们用 Feynman 的波函数证明环流量子化[41].

我们用 Feynman 的第一个波函数

$$\psi=\left[\sum_i \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_i)\right]\varphi.$$

但是，现在需要一个描述液体流动的波函数. 为了简单起见，我们考虑绝对零度时的流动液体. 设液体以 $\boldsymbol{v}_s$ 的速度作整体运动，此时重心坐标可以分离出，波函数可写成

$$\psi=\left\{\exp\left[\mathrm{i}(m/\hbar)\boldsymbol{v}_s\cdot\sum_i \boldsymbol{R}_i\right]\right\}\varphi. \tag{1.25}$$

式中，φ 是静态时的基态波函数. 实际流动的液体不像上述情况那样简单，我们还必须考虑更复杂一点的情况，即 $\boldsymbol{v}_s(\boldsymbol{R})$是随位置而变化的，但在原子尺度上是慢变化的. 若考虑点 P 周围一个小范围内的原子. 这些原子的重心的运动可用速度 $\boldsymbol{v}_p$ 表示，对方程(1.25)式中位相的贡献为

$$(m/\hbar)\boldsymbol{v}_p\cdot\sum_i \boldsymbol{R}_i.$$

这里求和仅对 P 点附近小范围内的原子求和. 液体的其他部分可作类似考虑，这样总的位相因子为

$$(m/\hbar)\sum \boldsymbol{v}(\boldsymbol{R}_i)\cdot\boldsymbol{R}_i.$$

此时求和对整个液体的原子. 那么液体的波函数为

$$\psi=\left\{\exp\left[\mathrm{i}\sum_i S(\boldsymbol{R}_i)\right]\right\}\varphi. \tag{1.26}$$

式中，$S(\boldsymbol{R}_i)=\dfrac{m}{\hbar}\cdot\boldsymbol{v}(\boldsymbol{R}_i)\cdot\boldsymbol{R}_i$，而

$$\boldsymbol{v}_s(\boldsymbol{R})=\left(\frac{\hbar}{m}\right)\nabla S(\boldsymbol{R}).$$

由于 $S(\boldsymbol{R})$是一个标量,它的梯度的旋度等于零,所以从上式我们可以直接证明

$$\mathrm{curl}\,\boldsymbol{v}_s = 0.$$

下面我们用波函数形式(1.26)式来描述涡旋线芯以外的液体.芯范围的波函数如何描述是一个很困难的问题,至今还未解决,但对芯范围以外的无旋流动的液体可用(1.26)式描述.

现在可用 Onsager 的做法,让环流积分路径上的每一个原子顺着次序转动一个原子间距,则可以得到

$$\oint \frac{m}{\hbar}\boldsymbol{v}_s(\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{R} = \frac{m}{\hbar}\cdot\kappa,$$

κ 是绕环的环流.由于作上述变化不改变波函数,所以

$$\frac{m}{\hbar}\cdot\kappa = 2\pi n,$$

$$\kappa = n\cdot\frac{h}{m}.$$

这就证明了环流是量子化的.一个环流量子($n=1$)的数值为 0.1 μJ·s·kg^{-1},这个值足够引起宏观尺度上的效应,所以有时称它为宏观量子效应.

1.7.4　环流量子化的实验验证

第一个验证环流量子化的实验是由 Vinen 于 1961 年做的振荡线实验[42].实验装置表示在图 1.70 中,E 是中空的管子,直径 5 mm,一根 Be-Cu 线 C 夹在两端 B 处,放在绝缘管子 A 中.管子和线绕管轴以 Ω 旋转,一个均匀的磁场 NS 垂直于线 C.管内充满液体 HeⅡ.假如在线中通一个脉冲电流,线 C 将在磁场中受力后以线的固有频率 ω_0 振荡.如果装置不转动,则振荡的两个方向的频率相同,$\omega_x=\omega_y=\omega_0$.如果装置处于转动情况下,线周围产生环流 κ,如图 1.70 中右图所示.此时线 C 将受到一个 Magnus 力

$$\boldsymbol{f} = \rho(\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{\kappa}).$$

这里 $\boldsymbol{u}$ 是线的速度,这个力垂直于线.这时两个频率将不同了,而是圆偏振的.实验中采用 $\omega_0/2\pi=500$ 次·秒$^{-1}$,而一单位环流量子对应的频率为 $\omega_1/2\pi=\frac{1}{4}$次·秒$^{-1}$,这样产生拍频在示波器上可看出,其实验结果表示在图 1.71 中.实验证实了 κ 是 h/m 的整数倍(在 Vinen 的实验中 $n=1$).后来又有人做了此实验,且观察到 $n=4$ 的环流[43].

由于环流是量子化的,如果旋转速度很低,就没有量子激发,则液体将保持静止.此效应已被实验所证明[44],得到的转动速度很低,大约为 7.5 转·小时$^{-1}$.

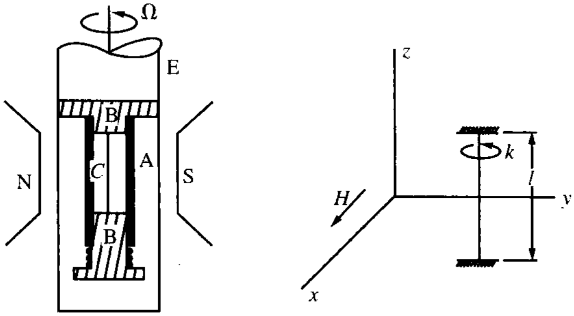


图 1.70　Vinen 用于测量环流量子化的振荡线实验

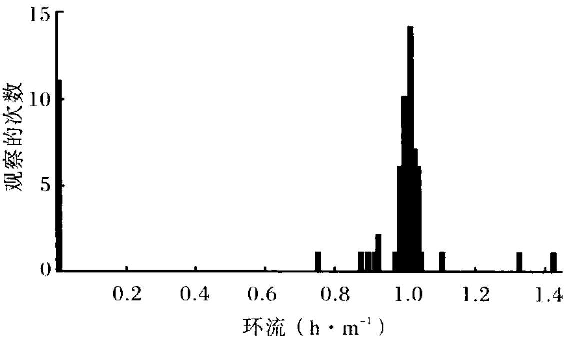


图 1.71　Vinen 测出的环流的值

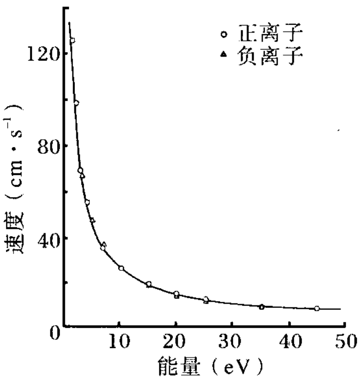


图 1.72　正负离子在液氦中的运动速度与它们的能量之间的关系

另外 Vinen 的实验还观察到了与超导体中类似的持续流. 当 Vinen 的圆筒形容器从转动状态停下来变成静止以后，围绕线的环流持续了数个小时，看起来是无限的. 有关持续流的实验还可参阅文献[45]～[47].

另一个证明环流量子化的实验是由 Rayfield 和 Reif 完成的[48]. 他们测量正负离子在电场作用下在 He Ⅱ 中的运动速度. 一般情况下离子要受到热激发的散射，故需加一个电场来维持离子的均匀的漂移速度. 他们的实验中，把温度降至 0.3 K，基本上没有激发存在了，且加了较高的电场，这样离子将像自由粒子那样无阻地运动，运动速度应很大. 但实验结果却出人意料，由图 1.72 给出. 纵坐

标为离子的速度，横坐标为电场加速离子的电压 V(以能量 eV 出现). 离子的速度相当低，仅为 10 cm・s^{-1}量级，而通常情况下应有 50m・s^{-1}的量级(参看第 3 章). 另外一个难以理解的现象是加速电压越高，速度反而越小. 为了解释此实验，Rayfield 和 Reif 提出电荷载流子产生了涡旋环，离子在其中与环一起运动，所以出现上述反常行为. 从经典流体动力学我们可以得到一个半径为 r、环流为 κ 的一个涡旋环在密度为 ρ 的液体中的运动速度与它的能量之间的关系为

$$E = \frac{1}{2}\rho\kappa^2 r\left(\eta - \frac{7}{4}\right),$$

$$v = \kappa/4\pi r\left(\eta - \frac{1}{4}\right).$$

这里，$\eta = \ln(8r/a_0)$为液体的粘滞系数，它与 r 的依赖关系很弱. 按照上述关系可得速度 v 与 $1/E$ 成正比，这与实验符合. 作者取环流 κ 为一个量子 h/m，然后用最佳的 a_0 值拟合曲线，得到 $a_0 = 0.12$ nm，曲线与实验值符合得相当好. 正如图中实线所示. 此实验证明了 He Ⅱ 中的确存在涡旋环，它的芯半径 $a_0 = 0.12$ nm.

1.7.5　涡旋线列阵的实验观察

在一个均匀旋转的液氦容器中，最稳定的涡旋线的排列是平行于旋转轴，使 $U - I\omega_0$ 极小，并要求涡旋线近于均匀排列的列阵，其密度为 $n_0 = 2\omega_0 m/h$. 这个事实由 Yarmchuk 等的漂亮实验所证实[49]. 液氦容器是直径 2 mm、长 25 mm 的管，放在稀释制冷机上，稀释制冷机以 0.3 弧度・秒$^{-1}$旋转，转轴与管子轴一致. 温度控制在 100 mK，液体 He Ⅱ 中放进 0.8%的^{3}He，产生阻尼使其稳定. 然后注入电子，它将被涡旋线芯所俘获. 再加电场，俘获于芯的电子通过弯月面成像于荧光屏上，由于温度很低，电子在运动过程中将不受散射，在屏上成的像就是芯的位置，再用光纤把此像引到室温，经放大后照相. 转速逐渐从 0.3 弧度・秒$^{-1}$增加到 2～3 倍大，照出一系列的照片，结果表示在图 1.73 中. 差不多均匀分布的涡旋

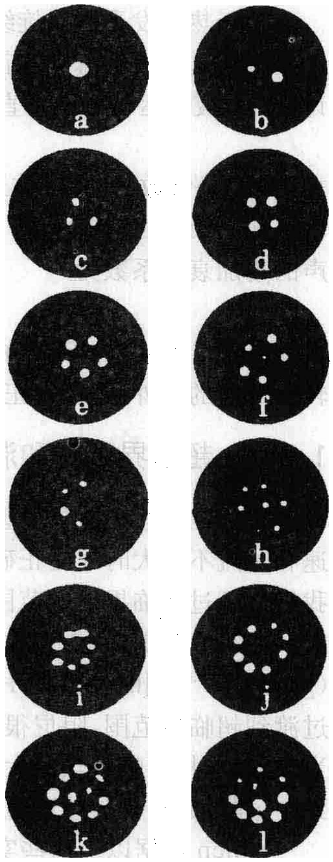


图 1.73　在旋转的液体^{4}He Ⅱ中，涡旋线列阵的照片

线列阵得到了实验的证实.

1.7.6　涡旋线与热激发的相互作用

我们前面讨论涡旋线时认为温度足够低,因而只有超流成分存在,即 $\rho_s=\rho$. 如果在较高的温度旋转的容器内不仅有超流成分还有正常成分存在.由于涡线芯是一个非常不均匀的区域,此时热激发将受到涡线芯的散射.实验上证明[50]涡旋线的运动在较高温度时只与超流密度 ρ_s 相联系而不是 ρ,所以此时若考虑转动容器中的一个体积元,那么它的动量可以写成:$\rho_n \boldsymbol{v}_n+\rho_s \boldsymbol{v}_s$、$\boldsymbol{v}_n$ 是热激发的漂移速度,$\boldsymbol{v}_s$ 是由于涡旋线的运动引起的超流部分的速度.

由于热激发受到涡旋线的散射,正常液体相对于涡旋线运动将产生一个力,单位体积中这些力的总和称正常液体和超流液体之间的互摩擦力 $\boldsymbol{F}_{ns}$. 根据 Vinen 的计算[51],液体运动方向垂直于涡旋线的互摩擦力为

$$F_{ns}=A'\rho_n\rho_s(v_n-v_s)\omega_0.$$

式中,A'是常数.如果液体运动平行于涡旋线方向,只存在一个非耗散力.

如果第二声沿着垂直于涡旋线方向传播,从 F_{ns}的表达式和运动方程可得到二声的附加衰减系数为

$$\alpha'=A'\rho\omega_0/2c_2.$$

这就是 1.7.2 小节中叙述的 Hall 和 Vinen 的实验中测量到的二声声波垂直于旋转轴方向的额外衰减,它正比于角速度 ω_0. 在平行方向未观察到衰减.

1.7.7　超临界范围和湍流

我们在叙述二流体模型时曾提到,那些公式仅对线性范围是适用的,也就是流速和热流不太大时才是正确的,一旦流速超过某一个临界值,存在一个附加阻力.我们称超过此临界值的范围为“超临界范围”(supracritical region).

在线性范围,热流正比于温度梯度;但在超临界范围,热流马上减小,正比于 $(\mathrm{grad}\ T)^{1/3}$. 同时在液体 HeⅡ 中的振荡盘的阻尼在线性范围与其振幅无关,但当过渡到超临界范围,阻尼很快增加,Vinen 还测量了热流与二声振幅之间的关系,当热流小时,振幅与热流大小无关,而当热流超过某一临界值时,二声衰减马上跳到一个附加值,且与热流通量的平方成正比[51].

Vinen 根据以上这些实验事实提出“超临界范围”在液氦中产生了某种形式的湍流.他提出了一个模型,认为单位体积中的涡旋线长度可因伸长或产生而增加,也可因两根平行的、方向相反的涡旋线的湮灭而减小.当产生速率等于湮灭速率可以得到一个平衡值,从而求得作用在正常液体上的阻力为

$$F_{ns} \propto (v_n - v_s)^3.$$

这样就可求得热流正比于$(\mathrm{grad}\,T)^{1/3}$的结果，解释了“超临界范围”热流的实验.

1.7.8　临界速度

Landau 给出的超流临界速度判据(1.19)式可从能谱曲线上求得 v_c 在 60 m・s^{-1}(蒸汽压)和 46 m・s^{-1}(高压下)之间，这样大的临界速度只有在负离子实验中观察到(见第 3 章)，是发出一个旋子对引起的 v_c. 在有些实验中观察到大约 10 m・s^{-1}的临界速度，是由于产生一个涡旋环引起. 通常情况下，实验上测出的临界速度只有几个 mm・s^{-1}至几个 cm・s^{-1}. 这是由于湍流的产生破坏了超流动性. 我们在这里仅讨论从纯超流动态到湍流态的转换引起的临界速度 v_c. 湍流态可以看成是这样一种状态，它由大量涡旋线存在，它的总长度随两种流体的相对速度的增加而增加.

有大量的实验测量了从超流动态到湍流态的临界速度 v_c，这些实验采用不同的测量方法，如流动实验、热流、二声、膜流、振荡法和转动粘滞计法等. 发现 v_c 随通道直径的减小而增加，而且有点依赖于温度. 由于很多实验都在 1.4K 附近做的，所以这里不考虑与温度的关系，仅把温度固定在 1.4 K. 以上实验发现大约可把这些数据画在一起，得到 $v_c \propto 1/d$.

De Bruyn Ouboter 等[52]测量了超流流动中的临界速度，管子的两端都塞上粉末，只让超流成分通过，正常流不能通过. 观察由于耗散效应出现引起管中流动的超流液体的温度上升，得到 v_c 值，这在图 1.74 中给出. 图中用小的实心圆点表示上面叙述的其他实验的数据，而较大的符号表示本实验的结果. 作者在 $v_c d \propto d$ 的

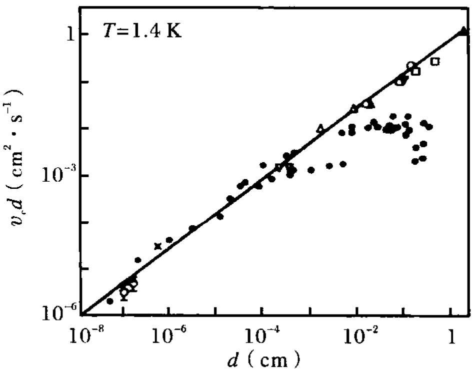


图 1.74　超流临界速度 v_c 的实验测量值，图中画成 $v_c d \propto d$

图上画了一条实线，代表 $v_c \propto \frac{1}{\sqrt[4]{d}}$（cm·s^{-1}）. 从这个实验可看出，测出的 v_c 是超流流动的临界速度，在此速度以上出现湍流.

由于实验上的复杂性，v_c 和 d 的经验关系没有一个很好的公式来表达. $v_c \propto d^{-1/4}$ 的关系不好理解，倒不如用 $v_c \propto d^{-1}$ 关系使人容易理解，它从已知涡旋线的性质可以得到. 历史上计算 v_c 是从一个简单的圆形涡旋环来理解临界速度的存在的. 首先做此计算的是 Atkins，他假设在毛细管中产生一个半径为 R 的闭合涡旋线环作为元激发的特殊形式，然后应用 Landau 判据：$v_c = E/p$，E 是激发的能量，p 是动量. 但涡旋环不携带动量，所以就用液体中产生一个涡旋需要的积分冲量 I 来代替，得到

$$v_c \approx \frac{4\hbar}{md}\ln\left(\frac{d}{3a_0}\right). \tag{1.27}$$

Feynman 也计算了液氦从管子的一端流入静止液体的容器情况下的临界速度，得到类似的表达式

$$v_c \approx \frac{\hbar}{md}\ln\left(\frac{d}{a_0}\right).$$

式中，d 是通道的直径，$a_0 \approx 0.12$ nm.

以上计算都假定涡旋环在毛细管中形成作为破坏超流动性的判据，但现在人们并不认为这是正确的. 涡旋环在毛细管中产生，意味着有一个直径为 1 mm 的涡旋环，这与原子尺寸相比是太大了，如何能一下子产生如此大的一个合作运动，很难理解，事实上涡旋环的尺寸最大也只能是 10^{-6} cm 量级. 如果从湍流态的角度考虑，也可计算 v_c，可以得到

$$v_c \approx \frac{\hbar}{md}\left[\ln\left(\frac{4d}{a_0}\right) - \frac{1}{4}\right].$$

结果与(1.27)式类似. 这样若从容易理解的角度出发，不妨采用(1.27)式，与实验符合得不算太差，不过要记住它的前提是不正确的.

1.8　氦膜和多孔介质中的液氦

氦气体（^{3}He，^{4}He 和 ^{3}He-^{4}He 混合气）吸附在固体表面就形成膜. 液体氦膜是一

个很大的研究课题,本节只涉及它们最基本的特征.人们对氦膜感兴趣的是尺寸效应对超流、热激发性质等的影响.同时,往往要涉及吸附底板的影响及液体膜和蒸汽接触的自由表面的影响,这就使观察到的现象复杂化.

为了把纯粹的尺寸效应和自由表面效应区分开,常使用多孔介质来吸附氦膜.多孔介质是指材料内部有许多内贯通的孔道.如多孔玻璃(Vycor glass),其内部孔径 4 nm 至 7 nm;碳黑(9 nm);珠宝商口红(20 nm);铝矾土(50 nm~300 nm)等.当多孔介质中的孔道被液氦完全充满时,有效的自由表面积为零,而当部分充满孔时,又有很大的自由表面.

为了研究吸附底板的影响,即范德瓦尔斯力的影响,人们用不同晶格结构的材料做底板,研究吸附在底板上的第一原子层的氦膜的性质.

1.8.1 静态氦膜的厚度

超流^{4}He 膜可能是 Kamerlingh Onnes 首次观察到的,他在 1922 年偶然发现烧杯和液池中的液面以惊人的速度达到平衡,当时他解释是蒸馏引起的.其后,Rollin 在 1936 年解释液体 He Ⅱ 的高蒸发速率时认为有一个高热导率的氦膜存在.当然他们的解释并不正确.对氦膜的仔细研究是从 Daunt 和 Mendelssohn 的一系列实验开始的(1938 年).

氦膜从研究角度可分为两种,一种是饱和氦膜,它是和大液池接触,在饱和蒸汽压下形成的氦膜,此种氦膜的厚度约 25 nm 至 30 nm;另一种氦膜称不饱和氦膜,膜上方的蒸汽压小于饱和蒸汽压,它的厚度随蒸汽压改变.我们首先讨论饱和氦膜,然后讨论不饱和氦膜.饱和氦膜中我们主要放在膜的厚度和膜的流动速率上.饱和氦膜的超流动性我们在本章一开始的烧杯实验中就遇到了,当烧杯中的 He Ⅱ 液面低于液池液面时,He Ⅱ 从液池通过氦膜爬到烧杯中直至两者液面相等.此现象看起来很奇特,实际上只是 He Ⅱ 超流动性的一个表现而已.驱动 He Ⅱ 爬行的力是重力势能之差,由于氦膜把两个容器中的液体连通起来,超流部分就可在膜中流动.假如没有氦膜的超流动性,上述现象就不可能发生.

下面我们先看饱和静态氦膜厚度的理论计算,然后再与实验进行比较.一个静态的饱和氦膜表示在图 1.75 中.液氦与液池接触,氦膜就在一个平面的垂直壁上形成.在图中为讨论方便起见,我们设形成氦膜的壁在 xy 平面上,且是无限大平面,在 $-z$ 方向上也是无限的.整个系统的温度保持在 T.现在我们看一个吸附的氦原子受到如下力的作用:器壁的范德瓦尔斯力的作用;重力和其他氦原子对吸附氦原子的作用力.在液池液面以上的高度 h 处,决定氦膜平衡厚度 d 的条件是整个系统的化学势 μ_0 应是一个常数,即

$$\mu(T,p)+V=\mu_0.$$

式中，V 是一个慢变化的势，原子处于此势场中.只要离壁足够远，V 的影响可以忽略.在图中 C 点，由于高度 h 而增加了重力势能，但压强是减小的，所以此点氦原子总的势能为

$$\mu_C=\mu_0+mgh+k_B T\ln(p/p_0)=\mu_0.$$

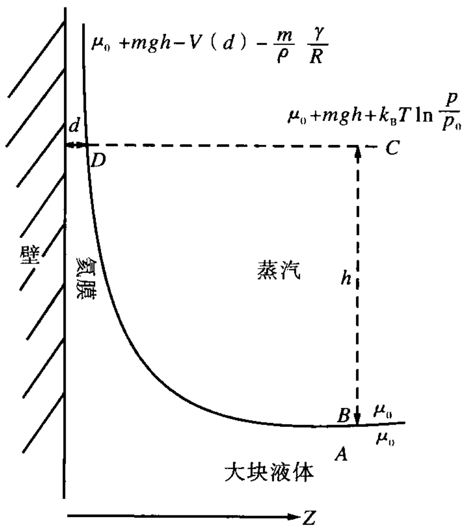


图 1.75 和液池、器壁平衡的饱和氦膜

式中，m 是氦原子的质量，g 为重力加速度，k_B 是玻尔兹曼常数.这里蒸汽是作为理想气体考虑的，由上式可得

$$mgh=-k_B T\ln\frac{p}{p_0}. \tag{1.28}$$

在 D 点情况又不一样.这时氦原子处于膜表面的蒸汽中，重力势能不变，但压力将增加到凝聚压力，这里的蒸汽是在势场 $V(z)$ 中的压缩蒸汽.在 D 点 $V(z)=V(d)$.在足够高的 h 处，膜是一个平面，这时的凝聚压力将是 p_0，$\ln(p/p_0)$项为零.为了保持 $\mu_D=\mu_C$，$\ln(p/p_0)$项由 $V(d)$项替代.另外由于膜有曲率(半径为 r)，表面自由能将减少，液体表面是凹月面时，液体内部压强小于液体外部压强，压强的减小由Kelvin关系给出

$$RT\ln\frac{p}{p_0}=\frac{\gamma}{\rho r}.$$

这里，γ 是表面张力，ρ 是液体密度.所以 D 点的总化学势为(在膜内表面处)

$$\mu_D = \mu_0 + mgh - V(d) - \frac{m\gamma}{\rho r} = \mu_0,$$

即

$$mgh - V(d) - \frac{m\gamma}{\rho r} = 0. \tag{1.29}$$

方程(1.29)式给出膜厚 d(隐含于 V 中)与高度 h 的关系.同时表面张力理论还给出了弯月面顶点的高度 $h_0 = \left(\frac{2\gamma}{\rho g}\right)^{\frac{1}{2}}$,对纯^{4}He,$h_0 = 0.73$ mm.在 h_0 以上,由于曲率引起的势能项可以忽略,(1.29)式就简化成

$$mgh - V(d) = 0, \quad h > h_0. \tag{1.30}$$

从方程(1.29)式或(1.30)式可计算膜厚 d 与高度 h 的关系,不过必须具体算出势 $V(d)$的形式.

首先计算 $V(d)$形式的是 London,他从范德瓦尔斯力,用二级微扰理论得到

$$V(d) \propto d^{-3}. \tag{1.31}$$

1948 年 Casimir 和 Polder 考虑了电磁相互作用的传播速度是有限的,因而引起推迟效应,得到

$$V(d) \propto d^{-4}. \tag{1.32}$$

1955 年 Lifshitz 给出了一个比较好的理论,它用于膜厚比原子间距大的情况.其后,Dzyaloshinskii,Lifshitz 和 Pitaevskii(DLP)把 Lifshitz 理论用于吸附氦膜[53],并指出 London 的表达式(1.31)式和 Casimir 与 Polder 的表达式(1.32)式对应于 Lifshitz 表达式的小膜厚与大膜厚的两个极限情形.

由于 Lifshitz 的范德瓦尔斯势 $V(d)$的表达式极为复杂,我们将在下面实验中与其比较.为了对膜厚 d 与高度 h 的关系有一个简单明了的概念,我们不妨利用 London 极限情况下的表达式(1.31)式求出 d 和 h 的关系.

假如 $V(d) = \alpha/d^3$,从(1.30)式可得

$$mgh - \alpha/d^3 = 0,$$

则 $d = k/h^{\frac{1}{3}}$.这里,α 和 k 均为常数.所以 $d \propto h^{-\frac{1}{3}}$.

对于不饱和氦膜,由于 $p < p_0$,容器内无大块液体存在,从(1.30)式和(1.28)式可以得到

$$V(d) = -k_B T \ln(p/p_0). \tag{1.33}$$

但对不饱和氦膜有几点要注意:首先我们在上面计算过程中假定蒸汽和膜的界面的性质与大块液体相同,这对厚膜而言是合理的,但对薄的氦膜就不适用了.其次

当 $z<d$ 时，$V(z)$将增加，这将引起膜的密度的增加及其他一些性质的改变，下面将会进一步涉及.

下面我们看一下膜厚测量的实验工作，并与上述理论作比较.

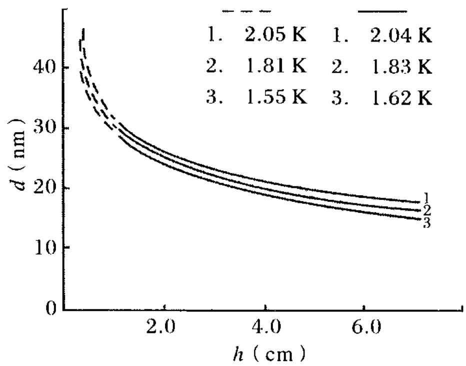


图 1.76　氦膜厚度与高度的关系

测量氦膜的厚度有多种方法.早期比较精确的方法是 Jackson 所用的光技术方法[54]，氦膜形成在垂直的高度抛光的金属表面，当平面偏振光从表面反射回来时变成椭圆偏振，椭圆率的改变量依赖于膜厚.实验结果表示在图 1.76 中.如果到一级近似，则 d 与 h 的关系可表示成

$$d=k/h^{1/n},$$

k 大约为 3×10^{-6}，而 n 在 2.3 至 2.6 之间.

Jackson 的实验还给出另外一些信息.根据膜厚的理论，其厚度主要决定于范德瓦尔斯力，那么 λ 点以上和以下的氦膜应无多大差别，但早期实验发现He Ⅰ膜厚度迅速下降至约 1 nm，Jackson 测量了液池和金属表面的温差对膜厚的影响，结果发现温差是 10^{-4} K，厚度可差 10 nm，He Ⅰ 热导差，膜就会薄得多，这是控温引起的.另外实验还发现，膜厚与底板的清洁情况关系极大，所以早期的实验数据出现一些混乱是不足为奇的了.

上述的实验并不能验证 Lifshitz 理论.因理论计算是针对电介质底板的.为了做到这一点，Anderson 和 Sabisky[55]，在 1970 年至 1973 年之间用 CaF_2，SrF_2 和 BaF_2 的单晶，并掺以二价钐作为底板，这样的表面是原子尺度上的平面.实验采用自旋-声子谱仪测量膜厚，并根据底板的特殊性质计算出 $V(d)$ 与 Lifshitz 理论作比较，结果与理论符合非常好，这在图 1.77 中给出.

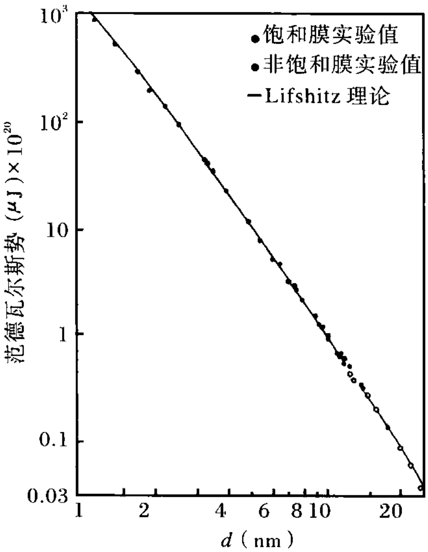


图 1.77　一个 ^{4}He 原子吸附在 SrF_2 表面上范德瓦尔斯势与理论之比较

Anderson 还计算了 Si，MgO，LiF，氩和

SrF_2 的范德瓦尔斯势，从中可看出，London 势近似 $V(d) \propto d^{-3}$ 仅对 $d \leqslant 1$ nm 的膜是正确的；而对于长距离的极限形式 $V(d) \propto d^{-4}$，实验测量到 $d = 25$ nm 还未看到. 对于很多实验所用的玻璃底板该和 MgO 类似，而金属底板 Anderson 也给出了类似的计算.

Anderson 同时也指出，底板和表面粗糙度的影响只是在靠近底板的部分，对于厚的膜应可忽略.

1.8.2　吸附等温线

我们以上讨论的氦膜足够厚，因而氦膜中液氦的密度等于大样品液氦密度，且认为是均匀的，因而取统计层厚度为 0.36 nm，即每一个原子层的厚度均为 0.36 nm. 但实际上在靠近底板附近，氦原子处在范德瓦尔斯势场中，第一层原子被压缩成具有固体的密度. 因而氦膜的密度是离壁距离的函数. 在很多实验中被测量的量并不是厚度，而是被吸附物质的量. 这样为了计算膜厚必须要知道表面积和密度分布.

一般是通过测量气体吸附等温线来得到上述两个物理量的. 所谓吸附等温线是在固定温度下测出被吸附气体的质量，并画出质量与 p/p_0 的曲线，这里 p_0 是所测温度时的饱和蒸汽压，p 是膜上方的压强. 图 1.78 给出一组^{4}He 气体吸附在珠

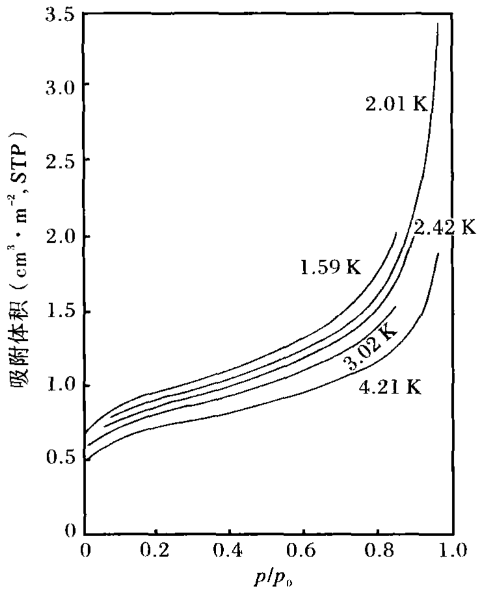


图 1.78　在珠宝商口红上^{4}He 的吸附等温线

宝商口红上的吸附等温线.在最低压强处,由于压力测量的精度限制,曲线难以得到.在最高压强处,由于要形成大块液体,在 $p/p_0=1$ 处也很难测量.

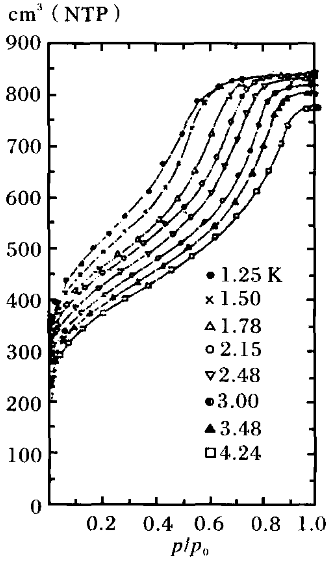


图 1.79 在 Vycor 玻璃中的吸附等温线

但在 Vycor 多孔玻璃中的吸附等温线又是另一种类型,它表示在图 1.79 中.在 $p/p_0=1$ 处并不往上翘,而是趋于一有限值,这是由此材料的性质决定的,当^{4}He 充满孔时 $p=p_0$,无大块液体形成.图中给出的数字表示每条等温线测量时的温度[56].

为了得到氦膜中的密度分布图像,有两种近似方法可以采用.一种是从理论上进行计算,另一种是经验方法,使用吸附模型分析吸附等温线而得到.

理论上的计算我们看 Franchetti 和 Atkins 的结果[57].他们把膜看做是在底板的范德瓦尔斯势场中的连续液体,计算压强(也就是密度)的变化,得到

$$\frac{\alpha}{m}\cdot z^{-3}=\int_0^p\frac{\mathrm{d}p}{\rho}.$$

压强 p 在 $z=\infty$ 处取作零,这样上式仅适用于厚膜.m 是氦原子的质量,α 是范德瓦尔斯常数,可从吸引势的形式中计算.积分后可得 $\rho(z)$ 和 z 的关系,结果表示在图 1.80 中.

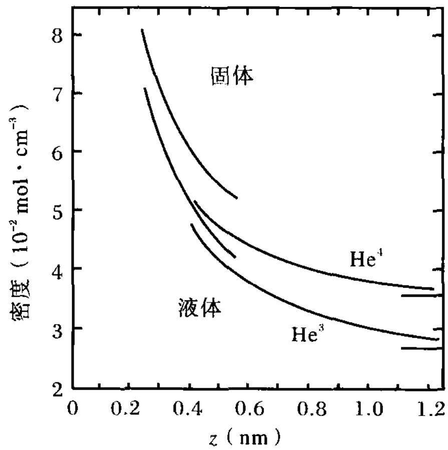


图 1.80 氦膜中的密度分布

此结果依赖所采用的势的形式,所以仅作为半定量的结果给我们以启示.从图

可看出,第一层(0.36 nm)是固体,第二层是高密度的液体,而第三层以后基本上可看成是大块液体的密度了.

第二个近似方法是用吸附的理论模型.求吸附底板和多孔介质的表面积,较可靠的经验公式是BET理论(Brunauer-Emmett-Teller)[58].在液氮温度(77 K),测量氮气的吸附等温线,BET方程为

$$\frac{x}{(1-x)m}=\frac{1}{m_1c}+\frac{(c-1)}{m_1c}\cdot x. \tag{1.34}$$

其中,$x=p/p_0$,m是被吸附的总质量,m_1是第一单层吸附的质量,$c=\exp[(E_1-E_L)/RT]$,其中E_1为第一层的每摩尔吸附热,E_L为每摩尔液化热.第二原子层和较高层的吸附热在BET理论中等于E_L.根据测出的吸附等温线,画出$x/(1-x)m$与x的直线,斜率为$(c-1)/(m_1c)$而截距是$1/(m_1c)$,这样求出吸附在第一原子层的质量m_1,利用每一个氮分子的面积为0.16 nm^{2}和一个氮分子的质量,吸附底板或多孔介质的表面积就可计算出来.举一例子,我们曾测量了Vycor多孔玻璃的等温吸附线,求得表面积为136 m$^2\cdot$cm^{-3},多孔玻璃孔径是3.96 nm,$c=148$,孔所占整个玻璃的体积为27%[59].

假如把(1.34)式用于氦气的吸附,得到的表面积过大,问题是m_1太大,所以必须修正BET方程,因底板的范德瓦尔斯势在氦原子情况要影响到第二层原子.Steele[60]提出第二层氦原子的排列相当于其他气体(如氮气)吸附的第一层,这样类似于c引进第二层的一个量z,$z=\exp[(E_2-E_L)/RT]$,E_2是第二层的摩尔吸附热.假定$z\ll c$;Steele得到以下方程

$$\frac{x}{(1-x)(m-m_1)}=\frac{1}{m_2z}+\frac{z-1}{m_2z}x. \tag{1.35}$$

这样利用(1.34)式先求得m_1,然后利用(1.35)式再求第二层原子的质量m_2.得到表面积及第一层、第二层氦膜的密度等数据.

下面我们介绍一下"统计层模型".根据吸附等温线测量和Sabisky与Anderson的膜厚测量可知,当膜处于1 nm以上(相当于三个原子层)时的性质与大块液体相同,所以统计层模型认为:第一层氦原子是紧束缚于底板,与膜的其他层关系不大.第二层有与底板较弱的结合能,密度较高,对其他层影响也是微弱的.以后各层的性质类似于大块液体.此模型得到密度、比热和核自旋磁化率等测量的支持.因此根据此模型,可以从总的吸附气体量计算出膜的厚度(有多少原子层).但这里要注意的是,实验系统是相当复杂的,统计层模型只能作为一种估计的方法,以便在实验中区分是底板的效应还是有限尺寸效应或自由表面的效应.

在实际计算膜厚时,由于底板或材料多数是非理想的,Sabisky和Anderson的

方法用不上.我们在实验中唯一可以可靠测量的是吸附等温线，即 p/p_0，所以我们此时用 Steele 修正的 BET 方法来计算膜厚.对于 λ 点以下的^{4}He，统计层厚度取 0.358 nm，密度为 0.145 g·cm^{-3}；对 1 K 以下的^{3}He，统计层厚度取 0.398 nm，密度为 0.08 g·cm^{-3}.

1.8.3 流动氦膜

这部分主要叙述以下几个方面：流动氦膜的厚度；氦膜的流动速率及膜流中的耗散机制；持续流的测量.

由于氦膜很薄，当液氦在膜中流动时正常成分是被底板锁住的，只有超流成分在膜中流动.流动的超流氦膜的厚度应与静态氦膜的厚度有所差别.在 $mgh - V(d) = 0$ 的方程中还要加上流动能量的附加项

$$\mu = \mu_0(p,T) - \frac{1}{2}\left(\frac{\rho_s}{\rho}\right)(v_n - v_s)^2.$$

由于 $v_n = 0$，得到

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\rho_s}{\rho}\right)v_s^2 + gh - V(d) = \text{const}.$$

对给定的高度 h，v_s 的变化有 $V(d)$的变化补偿，所以

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\rho_s}{\rho}\right)v_s^2 = V(d) - V(d_0).$$

其中，d_0 是静态膜的厚度，用 $V(d) = \alpha/d^3$ 代入可得

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{\rho_s}{\rho}\right)v_s^2}{3\alpha/d_0^3}. \tag{1.36}$$

这就是有名的 Kontorovitch 流动氦膜变薄的公式[61].若 $d_0 = 25$ nm，临界速度为 50 cm·s^{-1}，则 $\Delta d \approx 10$ nm.此效应比较大，但早期的实验并没有测出任何变化，这种否定的结果引起了很多猜想.直至 1973 年，Van Spronsen[62]的实验才给出了肯定的结果，但定量结果并不令人信服.后来又有若干实验肯定了上述结果，的确存在变薄的现象，不过不是所有实验都能测出来，可能有些其他的因素.

超流氦膜的迁移速率由下列公式给出

$$\dot{V} = \left(\frac{\rho_s}{\rho}\right)p \cdot v_c d. \tag{1.37}$$

$\dot{V}$是每秒的体积流速，p 为周长，v_c 是由膜所限制的超流临界速率，d 是膜厚.实验给出$\dot{V}$主要由膜经过的最小周长所决定.

实验表明粗糙的表面流速比抛光表面流速大 10%～20%.这可能是由于粗糙

的表面周长比较长的缘故. 另外表面弄脏以后流速会大大增加,这是因为脏表面膜厚的原因.

实验也表明,流速与底板的材料无明显的关系,与温差也无关. 流速与温度的关系主要表现在$\frac{\rho_s}{\rho}$与温度的关系上,而 $v_c d$ 与温度的关系影响比较小.

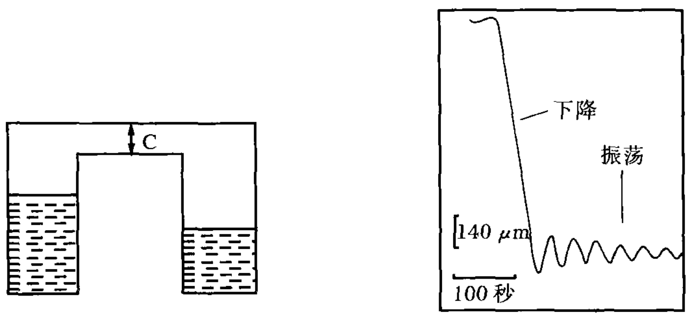
超流氦膜在流动中的耗散由内禀机制和外部机制引起,虽然这两种机制不易分开,但实验中的结果认为,在速度小的时候主要是外部机制,即某种不可逆过程引起的(如热传导过程);而在速度高时和温度高时,主要由内禀机制引起的能量耗散.

内禀机制是由于热涨落产生激发态,使流动超流氦膜从无损耗的状态变成具有激活能量 E 的状态,引起超流速度的衰减由下式给出

$$\frac{dv_s}{dt} = -\kappa A\nu \exp(-E/k_B T). \tag{1.38}$$

其中,κ 为环流量子,A 是膜的截面积,ν 是频率因子.

两种机制引起的耗散可从 Hallock 和 Flint[63] 的振荡实验中看出,他们用的装置和测量结果表示在图 1.81 中. 图中(a)是中间连通的两个容器,内壁和外壁有氦膜流动. 实验开始时在一边加热形成压差,然后加热停止,左边容器的液氦通过氦膜流至右边,但到两液面相平时会冲过头,然后就产生振荡. 液面随时间的高度变化表示在图 1.81(b)中.



(a)　　　　(b)

图 1.81　氦膜流的振荡实验

上述的实验结果与其他振荡实验行为类似,理论分析表明,可以区别两种阻尼机制:由最初的大液面高度差达到零的阶段,即图中标出的下降部分是由(1.38)式所描述的涨落耗散效应引起的;而随后产生的振荡过程的耗散是由不可逆过程引起的,在此实验中是热传导过程产生的阻尼.

持续流的测量是研究涨落耗散机制的重要手段.所谓持续流是指长时间的流动态,与超导体中的持续电流类似.在大块液体中的持续流实验已经证明,当流速接近临界速度时,超流随时间的衰减遵从对数规律.这和涨落耗散理论是一致的.

对饱和氦膜测量持续流的存在是在1974年左右由几个实验室做的.基本的装置图表示在图1.82中.A和B是两个容器,它们的液面可用同轴电容液面计精确测量.两容器由两个平行的氦膜流的通路L和S连接,每个通路上绕一个加热器.为产生持续流,先把S通路的加热器接上,使它的温度超过T_λ,S通路中的氦膜流就不是超流了.液面的振荡就通过L通路,然后把S的加热器关掉,持续流就会俘获在LS回路中而与A,B容器脱开.A,B容器中液面的振荡停止.以后再继续上述程序,可以看到振荡又开始,然后又停止.连续做此实验,在一天之内没有探测到衰减.在此实验中虽然没有测出衰减与时间的变化,但能持续一天以上证明只能是内禀的阻尼,不可能是不可逆过程引起的阻尼.

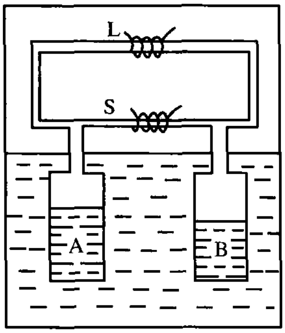


图1.82　在饱和氦膜中探测持续流的装置

1.8.4　第三声和第四声

在超流氦膜中,预言有一个表面波存在,因为这时氦膜很薄,液氦中的正常成分由于有粘滞力将被底板锁住,波的运动只能在超流成分中传播.这种声波由Atkins在1959年预言,并于1964年被实验证实,称为第三声(third sound).我们在这里仅作概念性的介绍,有关详细的理论,测量技术及应用等请参看Atkins和Rudnick的评论文章[63].

液体氦膜中的表面波表示在图1.83中.超流成分的运动平行于壁,正常成分不能运动.因超流成分不携带熵,在波峰附近的增加使其温度降低.在波谷处正常成分的浓度增加导致温度的上升,这样就会引起很大的温差.但实际上还有另一个效应使其降低温差.波谷是热的,而波峰处是冷的,这就有一个蒸馏效应存在,蒸汽从热的波谷处蒸馏到冷的波峰处,从而有效地压制了温差.

下面我们从一个简单的情况来推导第三声声速的大小.超流膜受到底板的范德瓦尔斯恢复力f的作用,而与周围气体无相互作用,假定膜中无温度变化,仅考虑表面波.设玻璃底板的距离为$h(x,t)$,x是波传播方向,膜厚方向为y,则由质量守恒可得

$$\rho\frac{\partial h}{\partial t}+h\rho_s\frac{\partial v_{sx}}{\partial x}=0.$$

从运动方程($F=ma$)可得

$$\frac{\partial v_{sx}}{\partial t}=-\frac{\partial\mu}{\partial x}=-\left(\frac{\partial\mu}{\partial h}\right)\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)=-f\frac{\partial h}{\partial x}.$$

对薄的膜,f 就是范德瓦尔斯力.

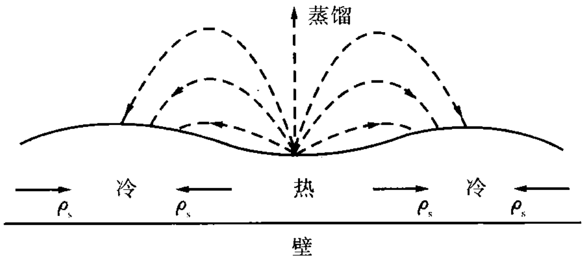


图 1.83　液体氦膜上的第三声波

对第一式进行时间导数而对第二式进行空间导数,联合得到

$$\ddot{h}=hf\frac{\rho_s}{\rho}\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}.$$

这就是表面波的波动方程,第三声声速为

$$c_3^2=hf\frac{\rho_s}{\rho}.$$

上述推导过于简单,但给出了表面波的主要特征.仔细的推导要考虑波峰波谷处的温度差和蒸馏效应.得到的第三声速为

$$c_3^2=\frac{\rho_s}{\rho}fd\left(1+\frac{TS}{L}\right).\tag{1.39}$$

S 和 L 分别为每克液氦的熵和蒸发潜热,T 是温度,d 就是膜厚,即前式中的 h.在(1.39)式中的 TS/L 项的数值为:$T=1$ K,$TS/L=0.01$;$T=T_\lambda$,$TS/L=0.15$.所以在 1 K 附近,此项可忽略.也说明热效应并不大.(1.39)式是对饱和氦膜而言的.

探测饱和氦膜中的第三声波用远红外光束通过一个机械斩波器照射氦膜,用反射光技术测量膜厚探测表面波.一个典型的结果表示在图 1.84 中.图中横坐标是发射器和接收器的相对位置,位置 A 是两者重合处,从图可看出第三声波的存在.从斩波器的频率和图中的波长可以算出声速来.声速的量级在 20 cm・s^{-1}至 200 cm・s^{-1},它与频率无关,但与膜厚有关.测出声速 c_3 可从(1.39)式求出 ρ_s/ρ 的值.第三声的测量成为测超流密度的重要手段.

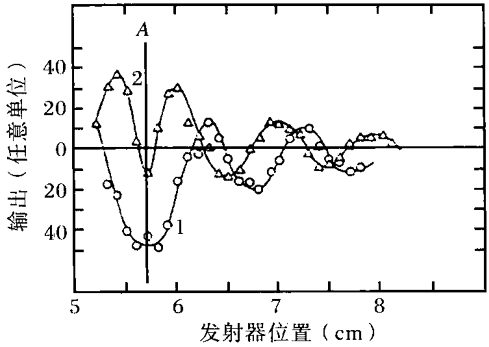


图 1.84　实验探测的第三声波

曲线 2 比曲线 1 早四分之一周期

对不饱和氦膜，类似(1.39)式的推导可以得到

$$c_3^2 = \frac{\overline{\rho}_s}{\rho_{表面}} fd. \tag{1.40}$$

这里，$\overline{\rho}_s$ 是对膜厚取平均，$\rho_{表面}$是指膜表面的密度，但从以前的讨论知，第三原子层以上的密度与大块液体密度已无差别. 而目前三声测量是在四个原子层以上的不饱和氦膜中才可探测到，所以 $\rho_{表面}$可用液氦密度 ρ 代替.

测量不饱和氦膜中的第三声用两条铝膜(几十 nm 厚，0.2 mm 宽，2 cm 长)作为发射器和接收器. 第一条铝膜用作加热器，给出一个热脉冲. 第二条铝膜工作在超导转变范围测量温度变化，可用电流和磁场控制它的 T_c. 采用脉冲飞行时间法测出 c_3.

第四声(fourth sound)是在多孔介质中传播的，正常成分被器壁锁住，只有超流成分参与振荡. 与第三声不同的是没有自由表面存在，所以密度和温度振荡都比较大. 而在第三声中由于振荡和表面蒸发会抵消些，故密度和温度的变化都是小的.

第四声的理论分析与三声类似[64]，得到第四声的声速为

$$c_4^2 = \left(\frac{c_1}{n}\right)^2 \cdot \frac{\langle \rho_s \rangle}{\rho}. \tag{1.41}$$

其中，$\langle \rho_s \rangle$为平均超流密度，c_1 是第一声速. n 是多次散射修正因子，是由于多孔介质中的通道不是直的，而是弯弯曲曲的. 一般 n 不知道，所以用第四声测得的超流密度要用一个归一化因子. 实验上用连续波共振技术测量 c_4，共振腔用固定长度的多孔介质做成，多孔介质中充液氦. 共振频率正比于 c_4.

1.8.5　不饱和氦膜

不饱和氦膜在 $p/p_0<1$ 的条件下形成.不饱和氦膜可以在平的底板上也可在多孔介质中形成.它的第一个显著特征是超流转变温度 T_0 与大块液体的 T_λ 不同.T_0 随膜厚的减小而降低.不同底板上用多种方法测量的超流起始温度 T_0 与膜厚(或 p/p_0)的关系表示在图 1.85 中.实验点均落在一条普适曲线上,但石墨底板上的值有明显偏离,认为与底板材料有关.

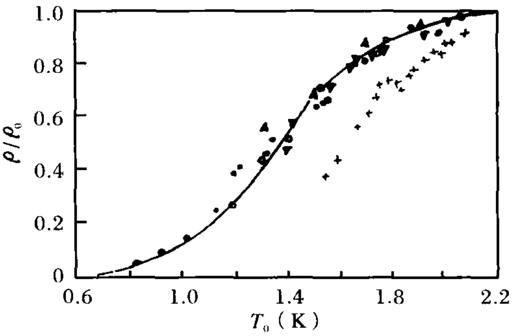


图1.85　不饱和氦膜的 T_0 与膜厚(p/p_0)的关系

其中(+)表示在石墨底板上的值

理论解释氦膜的超流起始温度与膜厚的关系由 Kosterlitz 和 Thouless 与 Penrose 给出[65].

KT 相变理论对 $L\times L\times d$ 的氦膜得到

$$\frac{\langle\rho_s\rangle d}{T_0}=\frac{2m^2k_B}{\pi\hbar^2}=3.46\times10^{-9}\mathrm{g\cdot cm^{-2}\cdot K^{-1}}.$$

其中,$\langle\rho_s\rangle$是膜的超流质量密度.

Penrose 的理论得到

$$\frac{\langle\rho_s\rangle d}{T_0}=6\times10^{-9}\mathrm{g\cdot cm^{-2}\cdot K^{-1}}.$$

两个理论都基于下述思想:在薄的氦膜中的超流由局域的 Bose 凝聚产生,超流动性的破坏是产生了涡旋.实验与理论公式符合.有人提出涡旋环的产生是三维体系超流转变的图像[66].

不饱和氦膜研究的另一个重要方面是超流密度 ρ_s 与温度的关系.实验上采用第四声技术测出第四声声速,再用(1.41)式的公式求出 ρ_s/ρ.第四声的产生可用装有粉末或多孔玻璃的管的一端安置振动膜,或沿轴线让整个容器振动.从 0.5 K

至 2 K 温区几个组的测量结果表示在图 1.86(a)中. 图中三组数据是在 Vycor 玻璃中测的，一组数据是在压缩粉末中做的，实线表示大块液体的ρ_s值.

从 0.1 K 至 2 K 温区的测量表示在图 1.86(b)中，使用的Vycor玻璃，平均孔直径为 6 nm. 实验结果采用归一化方法给出，$T=0$ K 时$\frac{\rho_s}{\rho}=1$. 采用的公式是

$$\frac{\rho_s}{\rho}=\left[\frac{c_4(T)}{c_4(0)}\right]^2.$$

$c_4(0)$是外推至零度的四声速度.

从图 1.86 可拟合出$\frac{\rho_s}{\rho}$与T的关系，它反映热激发的性质与维度的关系. 在大块液体中当 $T<0.6$ K，只有声子激发. 比热$c\propto T^3$，$\rho_n\propto T^4$. 对于一维体系，$c\propto T$，$\rho_n\propto T^2$；而对二维体系，$c\propto T^2$，$\rho_n\propto T^3$.

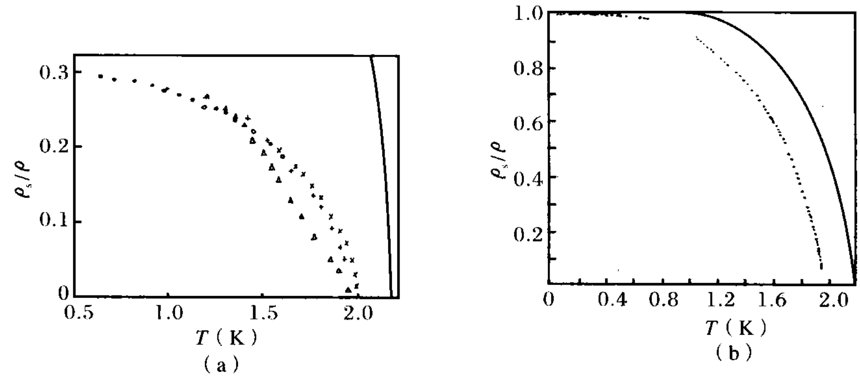


图 1.86

(a) 用四声测量的$\frac{\rho_s}{\rho}$与温度的关系(0.5 K～2 K)(∘)，(×)，(+)是在多孔玻璃中测的，(△)代表压缩粉末；(b) 0.1 K～2 K 的数据

从上述测量及其他一些实验得到以下一些结果. 对压紧的碳黑粉末，当 $T<0.2$ K 得到：$\rho_n\propto T$，相当于零维情况，在三个方向上都受限制. 在基本上是平的表面的三声测量给出 $\rho_n\propto T^3$，这相当于二维声子激发的特征. 而对 Vycor 玻璃中的四声测量表明，当 $T<0.5$ K，$\frac{\rho_n}{\rho}\propto T^2$，这是一维声子激发的特征. 这和理论计算的结果定性符合，计算中把 Vycor 看成是直径为 6 nm 的圆柱形通道，沿通道方向是不受限制的，但沿径向的两方向是受限制的.

当 $T>0.5$ K，存在旋子激发，0.5 K 以上温区的四声测量表明，在 0.5 K<

$T<1.4$ K，超流密度与温度的关系可表示成

$$\frac{\rho_s}{\rho}=1-AT^2+BT^{-\frac{1}{2}}\exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right).$$

式中，最后一项代表旋子对正常密度的贡献，得能隙值为 $\Delta/k_B=5.85$ K. 这和二维旋子的理论计算是定性符合的.

测量低温下氦膜的比热是另一个验证元激发与维度关系的重要手段，但由于比热极难测量，目前还未得到验证. 另一个困难就是当氦膜底板是平面时，或多孔介质中的孔被部分充满时，除了声子激发外还存在一个表面激发的模式，称为"涟波"(ripplon)，它是液体自由表面上的量子化毛细波. 这种元激发对比热的贡献为：$c_s \propto T^2 d^2$. 它与 T^2 成正比反映二维激发的特征，而与膜厚的二次方关系反映随膜厚的增加激发模式的软化. 在低温下声子对比热的贡献很小，因此 c_s 总是占主要地位. 低温下(至 0.1 K)的比热测量验证了涟波的存在.

对涟波存在的直接证据是中子散射实验. 在长波长情况下，涟波的色散关系从理论上得到：$\omega^2=(\alpha_0/\rho_0)k^3$，其中，$\alpha_0$ 是 $T=0$ K 时的表面张力，ρ_0 是零压下^{4}He 密度. 在石墨底板上吸附的氦膜，厚度从 3.54 层至 5.06 层，中子散射测出的涟波色散关系在图 1.87(a)中给出.

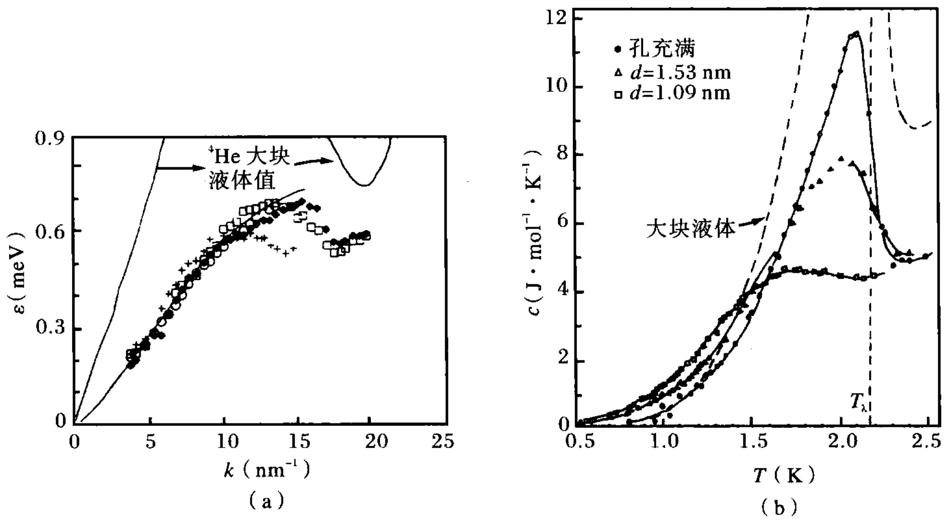


图 1.87

(a) 石墨底板上氦膜表面涟波的色散关系(b) Vycor玻璃上吸附氦膜的比热与膜厚的关系

不饱和氦膜在超流转变范围的比热与大块液体不同，不再是对数无限的反常

了.比热峰变圆变小.对 Vycor 玻璃中氦膜比热峰的测量表示在图 1.87(b)中.对于峰变圆的解释有人认为是底板的异质性或孔道的尺寸分布引起的.但如果从物理上考虑,当相关长度与系统的尺寸可比拟时,比热峰就不再是尖锐的了,而是随着膜变薄,峰变圆高度变小.这与正方格子伊辛模型计算的比热是一致的.计算的比热极大值高度为:$c_{max}=(A/\nu)\lg d/d_0$,取 $A=3.0\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$,$\nu=\frac{2}{3}$,$d_0=0.5$ nm.理论计算值和图 1.87(b)中的实验结果符合很好[67].

1.8.6　高压下多孔介质中液氦的超流动性

当蒸汽压强小于饱和蒸汽压时,在多孔介质中形成不饱和氦膜,它的超流转变温度随膜厚减小而降低.当 $p>p_0$ 时,液氦就充满多孔介质的通道.利用不同类型的多孔介质可以研究多孔介质中超流转变的 λ 线与孔径的关系.实验发现多孔介质中的超流转变温度随孔径减小而降低,超流在小孔内受到限制.它们的 λ 线向低温端平移,平行于大块液体的 λ 线.图 1.88 给出了不同孔径的多孔介质中 λ 线的测量结果.

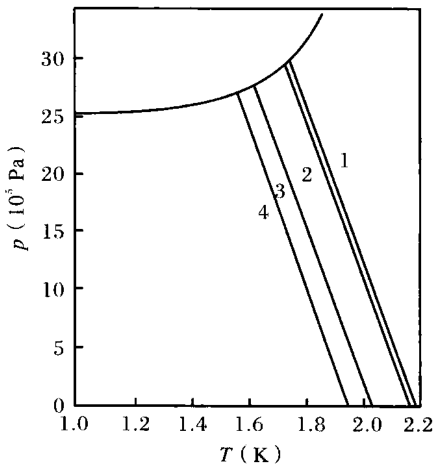


图 1.88　在多孔介质中液氦的超流转换温度 T_λ 随孔尺寸的减小而降低

1 为大样品的 λ 线;2 为珠宝商口红的 λ 线(20 nm);3 为碳黑的 λ 线(9 nm);4 为多孔玻璃的 λ 线(7 nm).

多孔介质中的液体^{4}He 另一个有趣的现象是熔化曲线(和凝固曲线)上移.对大块液体来说应该固化时,多孔介质中的液氦仍不固化,直至更高的压力才固化,而且凝固曲线和熔化曲线是分离的,在大块样品中两者是合二而一的.这是由于过冷引起的,例如 300 nm 孔径的铝矾土在 $T=1.6$ K 时,凝固压力是 2.9 MPa,而熔化压是 2.84 MPa;50 nm 的铝矾土在 $T=1.4$ K 时,凝固压为 2.92 MPa,熔化压为 2.79 MPa.多孔玻璃中的液氦的凝固曲线和熔化曲线表示在图1.89中,其中不同的符号表示不同作者的实验[68].由于在更高的压力下仍保持液态,势必仍能出现超流转变,实验也证实其 λ 线往高压延伸,如多孔玻璃的 λ 线可延至 4 MPa 这也表示在图 1.89 中.

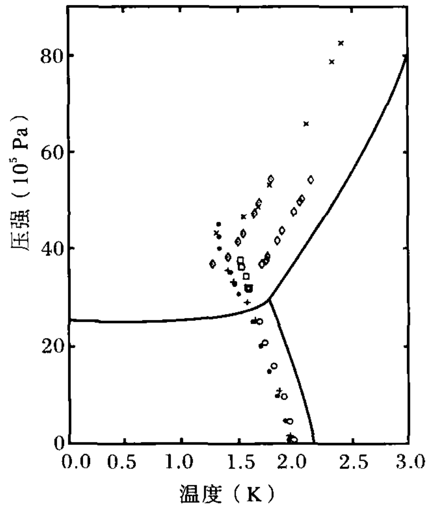


图 1.89　液体^{4}He 在多孔玻璃中的相图

实线代表大块液体的 λ 线和固化曲线，实验点代表几个实验测量的多孔玻璃中的 λ 线（•，∘，□，+）；熔化曲线（◇）；凝固曲线（×，◈）

在多孔介质中凝固曲线和熔化曲线的上移，可以解释如下[68]：在小孔中的液体固化不是在介质壁上，而是在小孔的液体范围内固化. 此时由于密度涨落，要形成一个固体核的概率大小正比于 $\exp(-W/k_B T)$，这里 W 是形成核需要做的功. 可以得到一个临界半径

$$r_c = \frac{2\gamma_{ls}}{\Delta p}\frac{V_s}{V_l - V_s}.$$

这里，γ_{ls}是固液之间的表面张力，V_s 和 V_l 分别为固体和液体的 mole 体积，Δp 是大块液体固化曲线以上的过压. 如果用 Vycor 玻璃的实验数据代入，可以得到 $\gamma_{ls} = 0.031\ \mu J \cdot cm^{-2}$，这和实测值相比，大了一倍. 但考虑到多孔玻璃中孔道的复杂性，符合得还是相当好的.

1.8.7　单层氦膜

上面已提到吸附氦膜的第一个原子层是固体. 如果吸附是小于一个原子层，它就不会再是一成不变的固体. 气体、液体和固体均会出现，依赖于吸附量和温度. 经多年研究，气体^{3}He 和^{4}He 在石墨底板上吸附的第一个原子层内的相图表示在图

1.90 中.从相图看还是相当复杂的.我们以^{4}He 气体吸附为例,随着吸附量的逐渐增加,最初形成低密度的固体,然后是量子气体、点阵气体、液体,最后差不多快要满一个原子层时才是固体.当然这是指低温下讲的.如果温度上升又要发生相的变化,这在图 1.90 中可清楚看出.

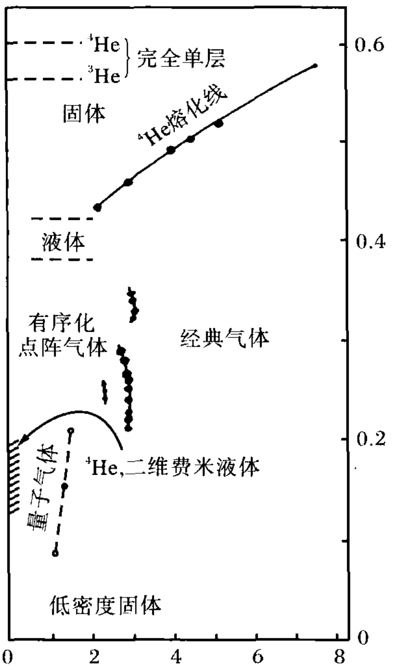


图 1.90　在石墨底板上第一个 He 原子单层的相图

$x_g=0.6$ 相当于一个完全的单层;$x_g<0.6$ 表示非满一个单层

实验上是测量吸附氦膜的比热来确定它们的相,但实验测量值与底板的性质关系极大,均匀的底板和不均匀的底板实验结果很难比较.因此开始的时候实验数据分散.为了揭示氦膜内禀的特性,必须采用均匀底板.从实验上找到,剥离出来的石墨底板是最佳的,它是经过特殊加工的,由美国联合碳化公司生产,商业名称为"Grafoil".图 1.90 中测出的相图就是在此底板上做的.

理论上的解释用统计物理中巨正则系综求非理想气体的物态方程的方法,采用维里展开式,求维里系数时用 Lenard-Jones 势.可得到压强、能量、比热等表达式.维里展开式的系数算到第二维里系数.计算时忽略底板结构的作用,体系为二维.

上述理论对^{3}He 吸附膜符合得不错,但^{4}He 膜不理想,这时要用 Beck 势[70]代替 Lenard-Jones 势.并要考虑底板周期势的影响,这样理论可较好解释实验结果.

对进一步的细节可参阅文献[69].

第 2 章　液体^{3}He 的超流动性

2.1　正常液体^{3}He 的性质

^{3}He 是^{4}He 的同位素，是在 1939 年使用回旋加速器时发现^{4}He 中含有少量的轻同位素^{3}He. 但是从大气中和天然气中得到的氦，^{3}He 含量极低，仅为 $1/10^6 \sim 1/10^7$. 所以实验室使用的^{3}He 气体是从原子反应堆中获得的. 锂被中子轰击后产生氚，氚放出 β 射线后得^{3}He，半衰期为 12.5 年. 其反应式为

$$^6\mathrm{Li} + {}^1\mathrm{n} \longrightarrow {}^3\mathrm{H} + {}^4\mathrm{He},$$

$$^3\mathrm{H} \xrightarrow{12.5\text{年}} {}^3\mathrm{He} + \mathrm{e}^- .$$

上述得到的是^{3}He 和^{4}He 的混合气，再将混合气体通过钯管，^{3}He 与^{4}He 分离. 再对^{3}He 提纯，使^{4}He 含量降至 0.1%以下，就得到商品的^{3}He 气体.

^{3}He 和^{4}He 虽然仅差一个中子，但性质上有很大差别. ^{4}He 遵从玻色统计，没有核磁性，而^{3}He 少一个中子，遵守费米统计，有$\frac{1}{2}$的核自旋. 由核引起的顺磁磁化率为 $\chi_N = 1.33 \times 10^{-8} \times \frac{1}{T}(1\ \mathrm{cm}^3)$，服从居里定律(接近于沸点处)，但在很低温度下，磁化率又与温度无关.

液体^{3}He 的研究要比液体^{4}He 晚得多，主要是^{3}He 气体极为昂贵，直到 1948 年才得到液体^{3}He. 液体^{3}He 的临界点为：$T_c = 3.32$ K，$p_c = 118$ kPa，正常沸点 $T_B = 3.19$ K. ^{3}He 的蒸汽压曲线表示在图 2.1(a)中.

液体^{3}He 和^{4}He 一样是一个永久液体，在常压下直至绝对零度仍保持液态. 它的摩尔体积比^{4}He 还大. 为了得到^{3}He 的固相，要加更高的压力，它的熔化曲线表示在图 2.1(b)中. 熔化曲线的一个重要特征是存在一个极小值，在 $T_{\min} = 0.319$ K 和 $P_{\min} = 2.931$ MPa，这个极小值很深. 在 $T = 0$ K 时，$p_m = 3.44$ MPa，差值约 0.5 MPa.

为了看得清楚，极小值附近的熔化曲线表示在图 2.1(c)中.

在熔化曲线上出现极小值意味着当 $T<T_{\min}$时，dp/dT 是负值，按 Clausius-Clapeyron 方程，$S_l-S_s<0$(此时 $V_l-V_s>0$)，固态的熵比液态的熵大. 这样可以用液体^{3}He 绝热固化获得极低温，这就是 Pomeranchuk 制冷机的原理[63].

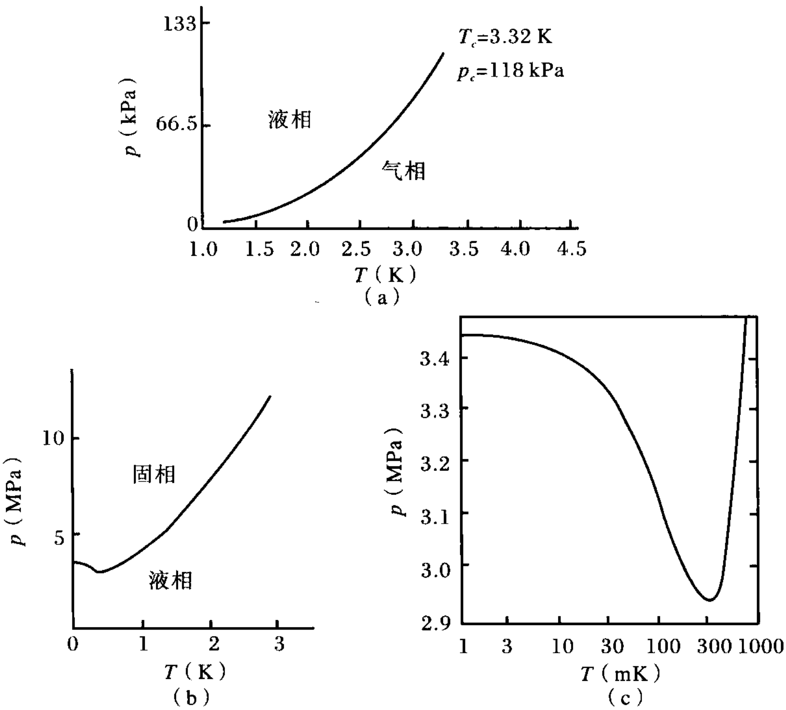


图 2.1　^{3}He 相图

(a) ^{3}He 的蒸汽压曲线；(b) ^{3}He 的熔化曲线；(c) 低温部分的熔化曲线

Pomeranchuk 在 1950 年就预言了这个极小值的存在. 原因是^{3}He 具有核磁性. 固体^{3}He 的磁化率在 0.01 K 以上是遵守居里定律的，因而在 $T>0.01$ K，固体的熵必须包括自旋无序的贡献 $R\ln 2$. 但在 1 K 以下，晶格的熵是很小的，所以固体的总熵将近似等于 $R\ln 2$. 对液体^{3}He 而言，由于自旋有序在高得多的温度就发生了，所以熵随温度下降很快，在某一温度以下液体的熵就会小于固体的熵.

液体^{3}He 的超流转变是 1972 年发现的，当温度降至 3 mK 以下，液体^{3}He 转变成超流体.

我们在本章中将首先讨论液体^{3}He 的正常态性质，然后讨论它的超流态性质.

超流转变温度以上的液体^{3}He,大致可分为三个区域.温度在1 K以上的液体^{3}He,其性质类似于液体^{4}He,可用凝聚的经典气体模型描述.这已在上一章中讨论过,本节不再作仔细讨论,仅给出实验测量的性质.温度在0.1 K以下至超流转变温度之间的区域,称为费米液体范围,这是本节和下节讨论的重点.0.1 K至1 K的范围,属于过渡区域.

2.1.1 正常液体^{3}He的比热

液体^{3}He的比热通常要测到很低的温度,尤其是超流转变以上区域更为重要,因涉及它的正常态如何描述.所以精确的测量要把温度延伸至mK范围.

图2.2给出了近期测量的比热与温度、摩尔体积之间的关系[64].其中图2.2(a)是在常体积(36.82 cm^3 · mol^{-1})下测的比热,看出明显存在两个区域.$T>$1.0 K,比热与温度的关系与凝聚气体模型类似.而当$T<0.1$ K,比热很快下降,很像一条直线,但又不是理想的一条直线,可以用下式表示

$$\frac{c_V}{R}=\gamma T+\Gamma T^3\ln\left(\frac{T}{\theta_c}\right). \tag{2.1}$$

其中,γ,Γ,θ_c是与体积有关的正的常数.为了有一个数量级概念,下面给出一个具体的数据:对36.74 cm^3 · mol^{-1},$\gamma=2.78$ K^{-1},$\Gamma=35.4$ K^{-3},$\theta_c=0.458$ K.

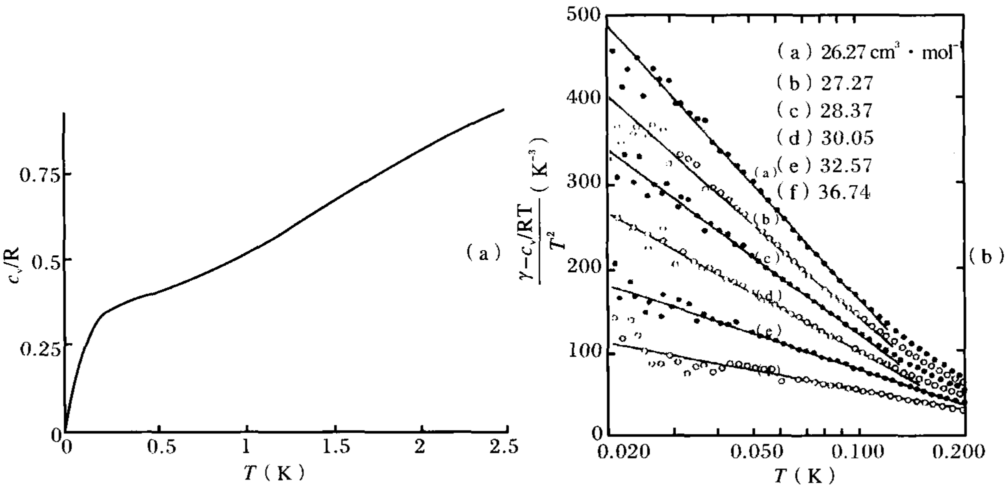


图2.2 液体^{3}He的比热

(a) 常体积(36.82 cm^3 · mol^{-1})下的比热;(b) 不同摩尔体积,低温下的比热

公式(2.1)式中的第二项曾经引起不少争议，但近期的测量表明的确存在$T^3\ln(T/\theta_c)$项，这表示在图2.2(b)中．为了看清图中的曲线，我们对公式(2.1)作些变动．首先在公式两边除以T，再把γ移至左边，得

$$\gamma-\frac{c_V}{RT}=-\Gamma T^2\ln\left(\frac{T}{\theta_c}\right).$$

然后两边除以T^2，这就是纵坐标．横坐标是$\ln\left(\frac{T}{\theta_c}\right)$，图中的直线证明$T^3\ln\left(\frac{T}{\theta_c}\right)$项的存在．

第二项的数值大约占总比热的20%，这在后面要讲到是由于自旋涨落引起的，它对决定液体^{3}He中的有效质量m^*很重要．

2.1.2　正常液体^{3}He的核磁化率

每一个^{3}He原子具有$\frac{1}{2}$的核自旋，液体^{3}He的磁化率可从实验上测量．但因核磁矩很小，静态磁化率不能直接测量，只能用核磁共振方法测出，观察核磁共振讯号的高度可得到磁化率．测量值表示在图2.3中[65]．

当$T>1$ K，$\chi T=$常数，即$\chi=\frac{c}{T}$，服从居里定律．这个行为类似于一个差不多独立的磁矩的统计集合的居里定律表达式．

当$T<1$ K，χT值迅速下降．$T<0.1$ K时，$\chi T\propto T$，即χ为常数．

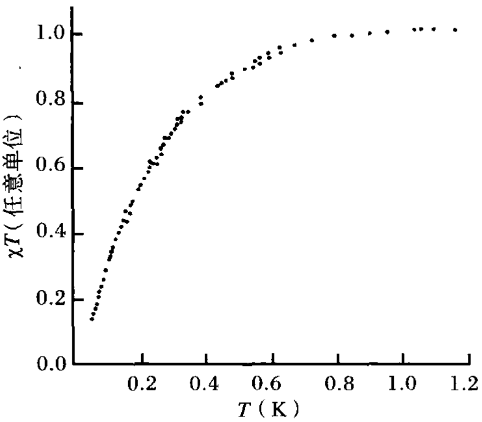


图2.3　液体^{3}He在0.05 MPa下的磁化率

2.1.3　正常液体^{3}He 的输运性质

液体^{3}He 的粘滞系数测量表明，当 $T>1$ K，η 基本上与温度无关，是一个常值 $\eta=25\times10^{-4}$mPa·s，比液体^{4}He 的 η 还小．但当 T 下降至 0.5 K 以下时，η 迅速增加．这表示在图 2.4(a)中．

当 $T<0.1$ K，η 与 T 的关系可以用下式表示

$$\eta T^2=0.183(1-2.9T)^{-1}\ \mu\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{K}^2. \tag{2.2}$$

式中，$(1-2.9T)$中的 T 仅以数值表示，不计单位．在温度很低时，$2.9T$ 与 1 比较可以忽略，这时 η 与 T^{-2}成正比，这在图 2.4(b)中给出．图中的数据取 10 mK 以下，低温部分有一迅速上升段，这是对应于液体^{3}He 在此温度发生超流转变，η 迅速下降．

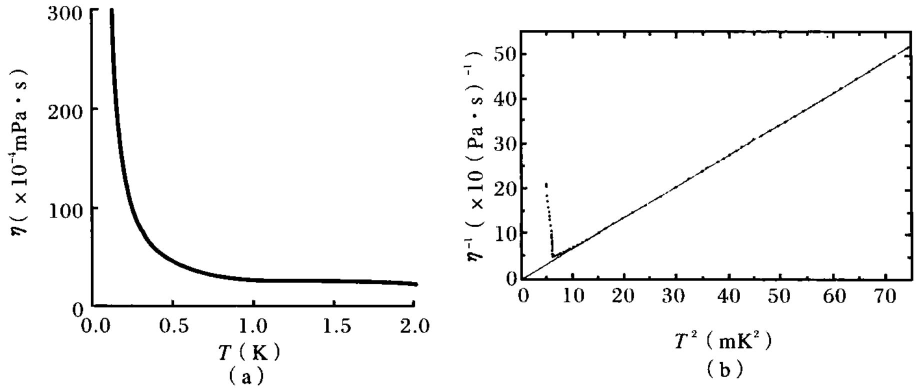


图 2.4　液体^{3}He 的粘滞系数

(a) 2K 以下 η 与 T 的关系；(b) 10 mK 以下 η^{-1}与 T^2 成线性关系

液体^{3}He 的热导率测量表明，在 0.2 K 至 2 K 之间，热导率随温度增加而增加，在 0.2 K 处出现一个极小值，然后 $T<0.2$ K 时，又随温度下降而增加．这表示在图 2.5 中．

当 $T<0.03$ K，热导率 K 与温度 T 的关系可表示成

$$KT=3.48(1-6.3T)^{-1}\ \mu\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}. \tag{2.3}$$

在温度很低时，$1-6.3T$ 可近似等于 1，这样 K 与 T 成反比，这在图中用虚线标出．

液体^{3}He 的自旋扩散系数也只能用核磁共振技术测量，得到的曲线表示在图 2.6 中．它的形状与热导率类似，但与温度的关系更陡．在低温下，可用下列方程表示

$$DT^2 = 1.44 \times 10^{-6} (1 - 2.9T)^{-1}\ \mathrm{cm^2 \cdot s^{-1} \cdot K^2}. \tag{2.4}$$

T 很低时，D 与 T^{-2} 成正比.

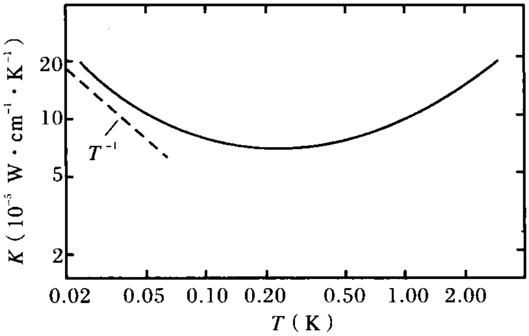


图 2.5 液体^{3}He 的热导率

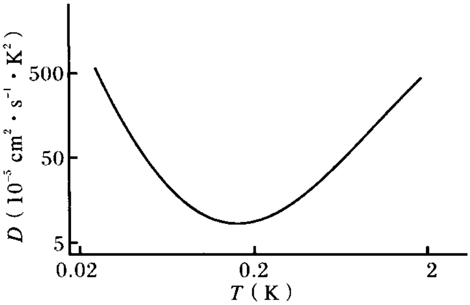


图 2.6 液体^{3}He 的自旋扩散系数

2.2 Landau 费米液体理论

液体^{3}He 的正常态（超流转变以上的状态）性质不能用经典气体模型来描述，必须寻找新的理论，这就是 1957 年 Landau 提出的费米液体理论. 液体^{3}He 正常态性质的主要特征可以归纳如下（先不考虑小的修正项）：

$$c_V/R = \gamma T,$$
$$\chi = \text{常数},$$
$$\eta = 0.183 T^{-2},$$
$$K = 3.48 T^{-1},$$
$$D = 1.44 \times 10^{-6} T^{-2}.$$

其中，单位和上节相同.

从统计物理中知道，上述物理量和温度的关系可以从理想费米气体的性质给出. 本节我们将从量子统计讨论理想费米气体的性质，并与液体^{3}He 的性质作比较，然后引进费米液体理论.

2.2.1 理想费米气体的性质

我们考虑在体积 V 中 N 个^{3}He 原子的集合，每个^{3}He 原子的质量为 m，自旋为$\frac{1}{2}$. 温度很低，即 $k_B T \ll \mu$，k_B 为玻尔兹曼常数，μ 为化学势. 也就是考虑强简并情况下的理想费米气体.

温度为 T 时，处在能量为 ε 的一个量子态上的平均粒子数为

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T}+1},$$

其中，化学势 μ 由下式给出

$$\sum_{\varepsilon} n(\varepsilon) = N.$$

利用态密度

$$D(\varepsilon) = (2S+1)\frac{2\pi}{h^3}V(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2},$$

可以得到 $T=0$ K 时的化学势 $\mu_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}$，称为费米能量，相应的费米动量（$T=0$ K）为

$$p_0 = \pi \hbar \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

$T=0$ K 时的态密度（费米面上）和内能分别为

$$D_0 = \frac{m}{\pi \hbar^2}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{1}{3}},$$

$$U_0 = \frac{3}{5}N\mu_0.$$

$T \neq 0$ K 时，化学势 μ 将是温度的函数，内能 U 也将加上一项与温度有关的项. 对 U 微商得到比热表达式为

$$c_V = \frac{1}{3}\pi^2 k_B^2 D_0 T = \frac{1}{2}\frac{N k_B^2 \pi^2}{\mu_0}T. \tag{2.5}$$

下面求磁化率的表达式. 加一个磁场 B，每个能级的能量要加上一个附加项：$-2\beta\sigma B$，β 是核磁矩，$\sigma = \pm\frac{1}{2}$. 加了磁场以后，自旋为 $-\frac{1}{2}$能级将比自旋为$\frac{1}{2}$的那些能级高 $2\beta B$. 达到平衡态时，自旋平行于磁场的原子将多于反平行的，每单位体积原子的过量数为 Δ，则

$$\Delta = 2\beta H\left(\frac{1}{2}D_0\right),$$

而 $M=\beta\Delta$，所以　$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\beta\Delta}{H} = \beta^2 D_0$. 由于 β 和 D_0 均是常数，χ 与温度无关.

关于理想费米气体的输运性质可从气体的动力学理论得到

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\tau v^2.$$

式中，τ 是碰撞之间的平均时间，v 是原子的平均速度.

当两个费米子，能量为 ε_1 和 ε_2，经碰撞后变成能量为 ε_3 和 ε_4，能量必须守恒 $\varepsilon_1+\varepsilon_2=\varepsilon_3+\varepsilon_4$，按费米统计，这个过程要发生必须要求 ε_3 和 ε_4 两个能级是空的，而且必须在 $\Delta\varepsilon = k_B T$ 范围. 因此找到两个空能级的概率正比于 $(\Delta\varepsilon)^2 = (k_B T)^2$，这样可得到

$$\tau \propto \frac{1}{T^2}.$$

原子的速度 v 可近似用费米面上的速度 v_0 代替，因只有费米面附近的原子才能发生散射过程. 这样我们马上可得到

$$\eta \propto \frac{1}{T^2}.$$

对热导系数 $K = \frac{1}{3}\rho\tau v^2 c_V$，由于比热 c_V 与 T 成正比，所以可得

$$K \propto \frac{1}{T}.$$

自旋扩散系数 $D = \frac{1}{3}\tau v^2$，所以

$$D \propto \frac{1}{T^2}.$$

由于上面采用的方法无法具体计算输运系数，但与温度的关系却是和液体 ^3He 的性质一致的. 比热和磁化率的值可以计算，表 2.1 给出理想费米气体的理论计算

表 2.1　液体 ^3He 的性质与理想费米气体的计算值的比较

	液体 ^3He 的测量值	理想气体的计算值	比率
c/RT	2.78	1.00	2.78
$c(m\cdot s^{-1})$	183	95	1.92
$\frac{1}{4\pi}\chi(MKS)$	$3.3\times10^{38}\beta^2$	$3.61\times10^{37}\beta^2$	9.1

值和液体^{3}He 的实验测量值的比较. 其中有一项液体^{3}He 中的声速 c 是可测的，理想费米气体的值为 $c^2=\frac{p_0^2}{3m^2}$. 从比较可以看到，虽然这些量与温度的关系是符合的，但定量不符合，磁化率的数值差不多差一个量级.

从上面的讨论我们可以得出一个结论，用费米气体的模型可以定性解释液体^{3}He 的正常态性质，这表明费米统计起着重要的作用. 要定量解释液体^{3}He 的性质，还必须用新的理论，但新理论应当从理想费米气体的框架上构筑出来.

2.2.2　Landau 费米液体理论

Landau 的费米液体理论是一种唯象理论，它引进几个假设，并在理论中引入一些唯象参数，需要由实验确定，后来发展的微观理论进一步论证了朗道费米液体理论，并给出了朗道唯象参数与微观参量的关系.

Landau 费米液体模型像一个类气体模型，并考虑原子之间的相互作用，此模型可用图 2.7 说明，左边是简并理想费米气体的能级图. 右边是费米液体的能级图. Landau 采用微扰方法引进原子之间的相互作用，他假定相互作用能够逐步加上，修正每一个能级，并假定每一个能级的动量是不变的，在费米面上的一个粒子的动量仍用 $p_0=\pi\hbar\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}$ 表示. 当全部的相互作用引进后，每一个能级通常有不同的能量，这就成图 2.7 中右图所示那样. 考虑了相互作用的新体系与理想费米气体就完全不同了，下面看此新体系的一些性质.

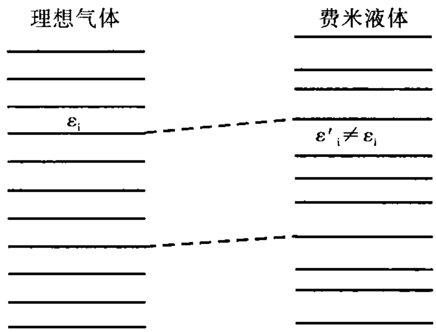


图 2.7　理想气体和费米液体的能级图

在体积 V 中的粒子数 N 可借助分布函数 n 给出

$$\frac{N}{V}=\int n\mathrm{d}\tau, \tag{2.6}$$

积分对全部动量空间

$$d\tau = \frac{2dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3},$$

数字2考虑了能级的自旋简并度.新体系的总能量 U 不能再用理想气体中由单个粒子的能量求和得到,在新体系中,一个能级的能量不再是一个原子的单一函数,而是与所有能级的占据数有关.因此 Landau 引进准粒子或元激发的概念,由下式来定义一个准粒子的能量 ε

$$\delta U/V = \int \varepsilon\, \delta n d\tau. \tag{2.7}$$

式中,δU 是当分布函数有一个小的改变 δn 时,体系在总能量上的变化.ε 也可写成泛函微分的形式

$$\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \delta\left(\frac{\delta U}{V}\right)/\delta(\delta n),$$

它代表当体系增加一个动量为 $\boldsymbol{p}$ 的准粒子而引起体系总能量上的变化.这样我们就引进了一个准粒子构成的体系来代替真实的体系.准粒子体系的总粒子数等于真实体系的原子数.总能量也不变,用此方式描述原子运动是为计算方便.

由统计方法在 U,N 保持常数求熵的极大,可得在能量 ε 到 $\varepsilon+d\varepsilon$ 范围内准粒子的数目 $n(\varepsilon)d\varepsilon$

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T}+1}. \tag{2.8}$$

式中,μ 是化学势,由下式决定

$$N/V = \int n d\tau.$$

(2.8)式乍看起来和理想气体的 Fermi 分布函数一样,实际上要复杂得多,因式中的 ε 是 n 的函数.这个表示式的一般形式是比较难操作的,但 Landau 理论仅讨论最低温度下的液体行为,可以作近似处理.

现在给出 Fermi 面附近准粒子的能谱表达式 $\varepsilon(p)$,即色散关系.这些粒子处在 $k_B T$ 的能量范围,且 $k_B T \ll \mu_0$,所以在足够低的温度下 $\varepsilon \approx \mu_0$.作为较好的近似可写成

$$\varepsilon = \mu_0 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_0 (p - p_0), \tag{2.9}$$

$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_0$ 是在费米面上的值.假如是理想气体,此值为

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_0 = \frac{p_0}{m} = v_0.$$

v_0 是在费米面上一个粒子的速度. 在 Landau 理论中,可类似写出此关系,但值不同

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_0 = \frac{p_0}{m^*} = v_0,$$

这里,m^* 和 v_0 是两个新的参数,m^* 称准粒子的有效质量. 能谱写成

$$\varepsilon = \mu_0 + \frac{p_0}{m^*}(p - p_0). \tag{2.10}$$

Landau 认为(2.10)式中的 ε 可看成一个准粒子的哈密顿,所以 v_0 是费米面上一个准粒子的速度.

费米面上的态密度 D_0 也可类似理想气体的表示式写成

$$D_0 = \frac{m^*}{\pi \hbar^2}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{2.11}$$

下面我们还需要考虑一个给定能级由于其他能级上粒子重新分布后的能量变化,这可写成

$$\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \varepsilon_0(\boldsymbol{p}) + \int f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}')\delta n' \delta \tau',$$

这里

$$f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}') = \frac{\partial^2 U}{\partial n(\boldsymbol{p})\partial n'(\boldsymbol{p}')}.$$

式中,$\varepsilon_0(\boldsymbol{p})$是温度 $T=0$ 平衡分布时,动量为 $\boldsymbol{p}$ 的能级的能量,而 $\varepsilon(\boldsymbol{p})$是动量 $\boldsymbol{p}$ 的同一能级当其他能级($\boldsymbol{p}'$)的占据与零温度分布有一差别 $\delta n'(\boldsymbol{p}')$时的能量. 函数$f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}')$代表一个能级的能量由于其他能级的占据是如何修正的. 上式 $\varepsilon(\boldsymbol{p})$表达式中的第二项相当于准粒子之间的有效相互作用.

由于我们只考虑 Fermi 面附近的粒子,朗道假定 $p \approx p' \approx p_0$,$f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}')$只是 $\boldsymbol{p}$ 和 $\boldsymbol{p}'$之间夹角 θ 的函数:$f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}') = f(\theta)$.

为了用最方便的形式表示相互作用函数,Landau 引进一个新函数 F,由下式定义

$$F(\theta) = D_0 \cdot f(\theta),$$

然后用勒让德多项式表示 $F(\theta)$,即

$$\begin{aligned} F &= \sum_n F_n p_n(\cos\theta) \\ &= F_0 + F_1 \cos\theta + F_2\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right) + \cdots, \end{aligned}$$

这里,F_n 是待定常数. 这个展开式很重要,从理论和实验的比较中可以看到,仅仅

是展开式中的前两项或三项是重要的.这样液体中的复杂相互作用只要用二个至三个常数 F_n 就可表征了.

为了讨论液体^{3}He 在磁场中的行为,我们还必须引入自旋坐标 σ,这时相互作用函数 $f(\theta)$要扩展,必须包括自旋 $\boldsymbol{\sigma},\boldsymbol{\sigma}'$,写成

$$\mathscr{F}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{\sigma};\boldsymbol{p}',\boldsymbol{\sigma}') = f(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}') + \zeta(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}')\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\sigma}'.$$

Landau 再引进一个新函数 G,与 $F(\theta)$对应

$$G(\theta) = D_0\zeta(\theta) = G_0 + G_1\cos\theta + \cdots,$$

此交换相互作用只要考虑头两项就足够了.

Landau 费米液体理论用于液体,直接的计算可以得到比热、磁化率等与温度的关系.

$$c_V = \frac{m^*}{m}c_g,$$

$$\frac{m^*}{m} = \left(1+\frac{1}{3}F_1\right),$$

$$\chi = \frac{m^*}{m}\left(1+\frac{1}{4}G_0\right)^{-1}\chi_g,$$

$$c^2 = \frac{p_0^2}{3m^2}\frac{1+F_0}{1+\frac{1}{3}F_1}.$$

其中,c_g 和 χ_g 为同密度理想气体的比热和磁化率,c 为声速.

从实验上测量比热、声速和磁化率可以得到 Landau 参数的值.在零压下液体^{3}He 的费米液体参数为:摩尔比热 $2.78RT$,声速 $180\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$,$m^*/m = 2.76$,$F_0 = 9.15$,$F_1 = 5.27$,$G_0 = -2.80$,$G_1 = -2.20$.

Landau 理论同样也预言了输运性质.理论的基本假设是:对于时空慢变化的外界扰动,准粒子的分布函数满足 Boltzmann 输运方程

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \boldsymbol{p}}\right)\cdot\left(\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{r}}\right) - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\cdot\left(\frac{\partial n}{\partial \boldsymbol{p}}\right) = I(n).$$

其中,$I(n)$代表碰撞项.

通过相当长的计算可以得到粘滞系数 η,热传导系数 K,自扩散系数 D.它们的温度依赖关系与理想气体的类似,绝对值可以用上面得到的 F_n 和 G_n 值来表示.若把已知值 F_0,F_1 和 G_0,G_1 值代入,并忽略 F_2,G_2 及更高次项的值,得到的理论计算值与实验测量值符合很好.由于 K,D 和 η 的表达式也相当长而且繁,我们就不列出了,有兴趣的读者可参阅文献[74].

Landau 理论对液体^{3}He 的性质给出了满意的描述,而且得到的比热、磁化率

和输运系数与温度的关系是费米分布函数的直接结果.所以液体^{3}He 提供了费米统计效应的最直接和最杰出的例子.

Landau 的费米液体理论不仅用于液体^{3}He,而且应用于其他有相互作用的费米子体系.

2.2.3 零声

Landau 费米液体理论对液体^{3}He 在低温下的性质给出了很好的解释,但在公式中有一些调整参数 F_0, F_1, F_2 和 G_0, G_1.这对理论似乎不太有利.但 Landau 理论预言了一个新的声传播模式——零声,对理论的正确性给予了有力的支持.

两个准粒子碰撞的时间 τ 与理想费米气体中一样,正比于$1/T^2$.当温度足够低时 τ 很长,将大于任何声波的周期,声波的传播就不可能了.这和声波在稀薄气体中传播非常类似,此时气体分子的平均自由程大大大于声波波长,声波无法传播.

但在液体^{3}He 中,由于原子之间存在着强相互作用.Landau 理论中的准粒子能量是粒子分布的函数,当一个准粒子运动时,必然引起粒子数分布的变化,因此引起体系能量分布的变化,即能量发生传递形成波.所以在液体^{3}He 中仍可传播某种形式的声波.

Landau 从准粒子分布函数的 Boltzmann 方程出发,导出分布函数对角频率为 ω 的周期扰动的响应.在 $\omega\tau \ll 1$ 的极限情况,传播普通的流体动力学声波;而在 $\omega\tau \gg 1$的极限情况,得到其他波的解.Landau 称这些模式为"零声"(zero sound).理论预言了与普通声波类似的纵向零声模式、横向模式和无碰撞的自旋波,这些均在实验中观察到了.下面我们仅讨论纵向零声.

纵向零声的速度 c_0 将依赖于所有 F_n 的值,如果仅用 F_0 和 F_1 的值代入,则 c_0 比普通声波的速度 c_1 大 6 m·s,即 $c_0 = c_1 + 6\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$.

普通声波(称第一声)的吸收系数是

$$\alpha_1 = A\omega^2 \eta.$$

其中,A 是常数,粘滞系数 $\eta \propto T^{-2}$,$\alpha_1 \propto \omega^2$.

零声的吸收系数是很不相同的,从理论上导出为

$$\alpha_0 = A_0 T^2.$$

式中,A_0 为常数.$\alpha_0 \propto T^2$,与 ω 无关.

纵向零声的测量是测出石英晶体与液体之间的界面的声波反射系数,它与声阻抗 Z 直接相关,且 $Z \propto \rho c$.实验测量结果表示在图 2.8(a)中.在 $T > 30$ mK 以上为普通声速,188 m·s^{-1},当 $T < 10$ mK,声速增加了 6 m·s^{-1},这就是零声的声速.实验也同时测量了声波的衰减系数 α,表示在图 2.8(b)中,$T > 30$ mK,是一声

的衰减系数 α_1，它与 T^{-2}成正比，且与 ω 有关；而当 $T<10$ mK 就是 α_0 了，与 T^2 成正比，与 ω 无关.实验与理论预言符合得相当好.

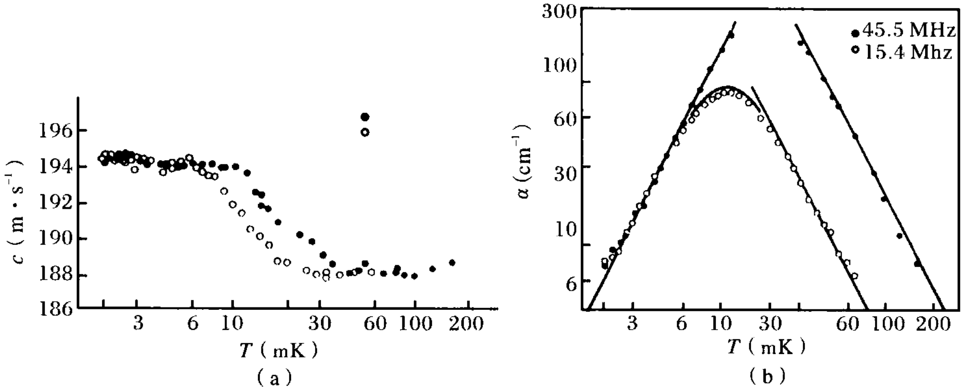


图 2.8

(a) 液体^{3}He 中的零声声速；(b) 零声的衰减系数 α

2.2.4 Landau 理论的进一步发展

Landau 建立费米液体理论以后，许多理论家对此理论做了改进和发展[74].主要在以下几方面.改进计算方法，使输运系数的值更精确；把理论应用的范围扩展到较高的温度，引进自旋涨落(spin fluctuation)或称顺磁子(paramagnon)对正常态性质的影响.导出了 $\Gamma T^3\ln(T/\theta_c)$ 的比热项，加深了这方面的理解，同时自旋涨落也对输运性质产生影响，由此修正了输运系数[74].

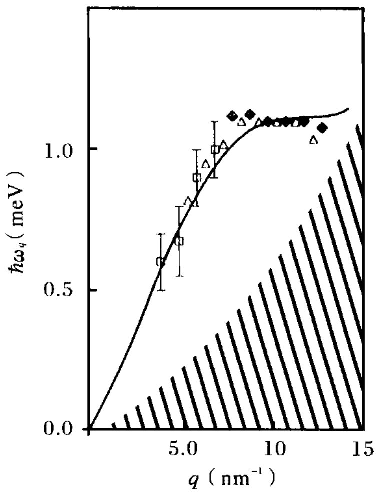


图 2.9 零声激发的色散曲线，实线为理论曲线

另一个重要的进展是从微观角度对 Landau 理论中的相互作用参数 F_0，F_1，G_0，G_1 等进行计算.Landau 理论本身是无法算出这些参数的，只能从实验数据中推出.随着对液体^{3}He 研究的深入，一些相互作用的情况有了更多的了解，因而可从原子之间的相互作用势、核之间的偶极-偶极作用力和量子力学的基本原理，采用若干近似的方法，对 Landau 参数作出合理的估计[75].

与此同时，从实验上测量液体^{3}He 的元激发谱，

即色散关系也取得了进展．中子散射实验表示在图 2.9 中．实验点是液体^{3}He 中的零声激发的色散曲线[76]，连续的实线是从理论计算给出的．图中斜线画出的阴影部分代表“准粒子”连续谱，对应于准粒子能被入射中子散射的费米面附近的能级范围．此种解释有点问题，还待理论和实验上的进一步工作．

2.3　液体^{3}He 的超流相

自从 1948 年获得可供实验用的^{3}He 气体时起，人们就想到在液体^{3}He 中会出现超流转变．第一个做此尝试的是 Osborne 等[77]于 1949 年把液体^{3}He 的温度降至 1 K，但未发现超流转变．1957 年 BCS 理论发表以后，又激起了^{3}He 原子配对的讨论．^{3}He 原子与电子一样是费米子，可以配对后 Bose 凝聚成为超流体．60 年代初，Anderson 和 Morel[78] 及 Balian 和 Werthamer[79] 推广了 BCS 理论并用于液体^{3}He，各自提出了一个可能的超流态（后来称为 ABM 态和 BW 态）．当时曾预言^{3}He 可能在 100 mK 超流，但实验仍未发现．实际上温度还要低得多，当时的低温技术还未达到，直至发明了稀释制冷机和其他一些制冷手段，如 Pomeranchuk 制冷机后，才于 1971 年在美国 Cornell 大学首次获得成功，发现了液体^{3}He 的超流相．

Osheroff 等[80]原先是为了寻找固体^{3}He 中的核磁有序（预言在 2 mK，以后实际发现在 1 mK），结果恰在液体^{3}He 中发现了超流相．他们的实验是在稀释制冷机上再用一个 Pomeranchuk 制冷盒，温度可达 1 mK 左右．所用的实验装置在图 2.10中给出．其中(a)是^{3}He 的熔化压曲线．Pomeranchuk 制冷正是沿着此熔化曲线，压缩^{3}He 液体使其固化而制冷，Pomeranchuk 盒内在实验过程中^{3}He 的液体和固体总是共存的．图 2.10(b)表示发现超流^{3}He 用的 Pomeranchuk 制冷盒．上接稀释制冷机，^{3}He 液体在压力大于熔化曲线极小值(2.9 MPa)以后的压缩靠 Be-Cu 波纹管，来自^{4}He 的压力使上波纹管扩张，迫使由刚性活塞连接的下波纹管施压于^{3}He．两个波纹管的面积不同，这就允许^{4}He 的固化压强比^{3}He 的低．实验中的温度由^{195}Pt NMR温度计测量，压强由处于实验装置下部的 Be-Cu 电容应变规测量，压强也同时表示温度（使用熔化曲线数据）．

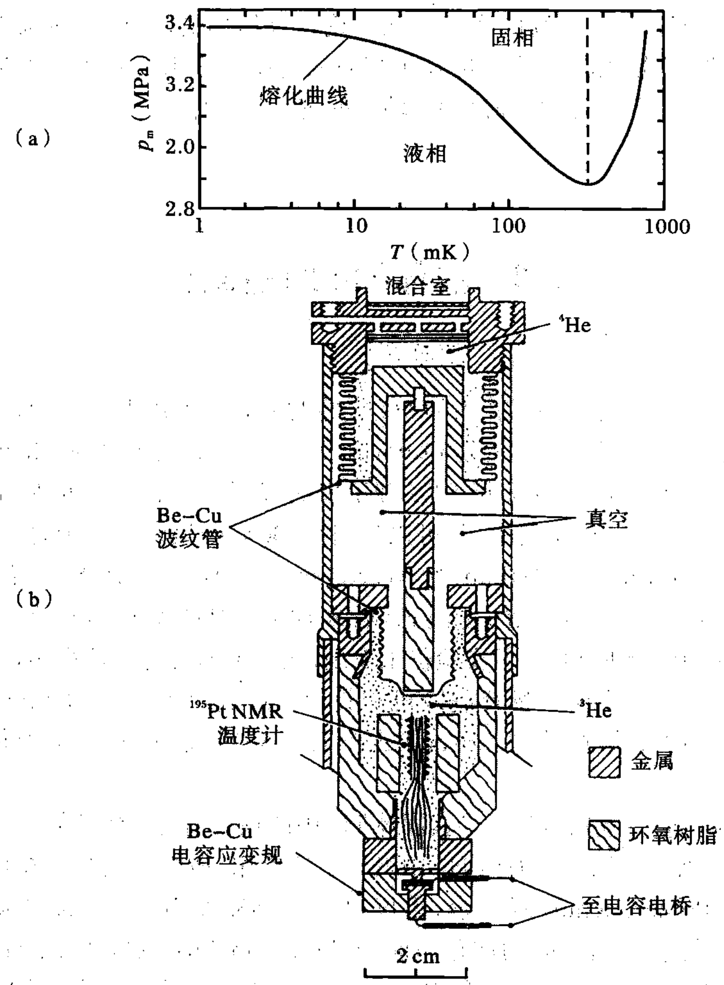


图 2.10

(a) ^{3}He 的熔化曲线;(b)发现超流^{3}He 相的 Pomeranchuk 制冷装置

实验是这样进行的:液体^{3}He 先被加压,温度逐渐下降.加压时让^{3}He 体积以常速率减小,约经历 35 分钟到达图 2.11 中曲线的顶点 C. 令 C 点处的压强 $p(t) = p_{max}$,纵坐标以 $p_{max}-p(t)$标出,注意压强单位是 10^{-3} MPa. 到了 C 点后压强再慢慢减小,使其升温,此时体积也是以常速率增加的.由于样品室内保持液体和固体处于平衡态,即两相共存,所以严格处在熔化曲线上.压强就代表着温度,这表示在

右边的纵坐标上. 在 2.65 mK,点 A 处,曲线的斜率突然变化约二倍. 在 1.8 mK,点 B 处,突然下降 30 Pa,但斜率不变. 在右边的升温曲线上,同样观察到 B′和 A′,A′和 A 处在相同的温度,而 B 出现的温度总是比 B′要低,可能是由于加压而出现的过冷. 但如果增加体积变化的速率,B 的温度降得更低.

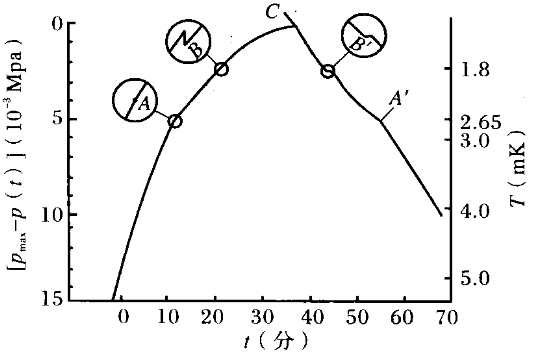


图 2.11　Pomeranchuk 样品室中液体^{3}He 的体积以等速率变化时,压强随时间的变化

文章发表时是以固体^{3}He 中的新相为题目的,没有认识到是超流转变. 后来其他科学家指出上述观察到的现象是液体^{3}He 中的新相. 几个月后,仍然是 Osheroff 等进行了 NMR 的测量[81],证明了 A 和 B 处的转变是液体中发生的转变,从而确立了液体^{3}He 中的新相. 以后又进行了低于熔化压的测量,得到了液体^{3}He 的相图.

零磁场下的相图表示在图 2.12 中. 图中有四个特殊点. A 和 B 在熔化曲线上,A 点表示从正常液体^{3}He 转变到^{3}HeA 相;B 点表示从^{3}HeA 相转变到^{3}HeB 相. PCP 代表多临界点,此处^{3}HeN,^{3}HeA 和^{3}HeB 三相共存. Z 点代表从^{3}HeN 相转变到^{3}HeB 相. 这四点的具体数值为,A:3.44 MPa,2.79 mK;B:3.44 MPa,2.16 mK;PCP:2.15 MPa,2.56 mK;Z:0 MPa,1.04 mK.

相变曲线 A-PCP-Z 是从正常相转变到 A 相和 B 相,在 PCP 处是光滑的. 此曲线给出 T_c 与压强 p 的关系 $T_c(p)$. 相变曲线 B-PCP,即 $T_{AB}(p)$是从 A 相转变到 B 相,并以确定的角度与 $T_c(p)$曲线相交于 PCP. 后面将讲到 $T_c(p)$曲线是二级相变线,而 $T_{AB}(p)$是一级相变曲线.

在相图上另一个重要特征是当一个小的磁场加在^{3}He 样品上时,将产生显著的效应,这由图中的虚线表示. 多临界点 PCP 将消失,虚线将一直延伸到零压强,与 A-PCP-Z 曲线有一个很小的间距(图中未画出),形成狭长的一个 A 相区. 此时

从正常相至 B 相必须经过 A 相. 狭长的 A 相区域随温度的降低变得越来越窄，如在 1 MPa 处，0.0378 T 磁场下宽度仅为 20 μK，因而在 2.12 的图中无法画出. 当磁场增加时，相变曲线 $T_c(p)$变化很小，但 $T_{AB}(p)$要向低温方向移动，变化量正比于磁场的平方.

在磁场中的另一个重要特征是在正常相和 A 相之间夹入一个 A_1 相，这表示在图 2.13 中. 所以在磁场中存在三个超流^{3}He 相，A_1，A 和 B 相. A_1 相的范围从熔化压处开始，磁场为零时为零，随着磁场的增加呈线性扩展，在 10T 处宽度约 0.6 mK. 用公式表示为

$$\Delta T_c = 6\times 10^{-5}\times B\ (\text{K/T}).$$

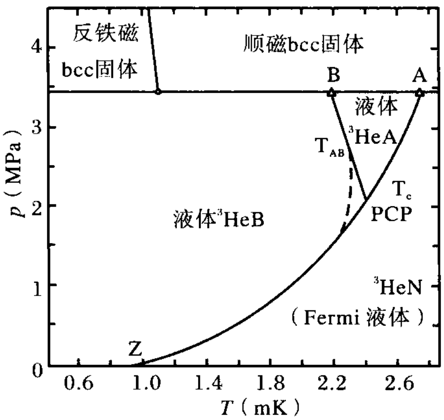


图 2.12 零外加磁场下的^{3}He 相图

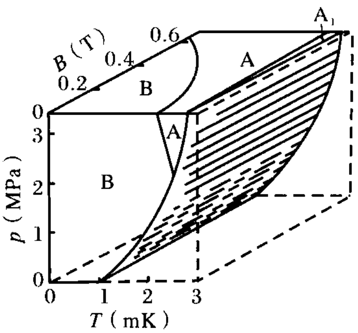


图 2.13 磁场中的液体^{3}He 相图

^{3}HeB 相在磁场中被压制，在 B-T 平面中像抛物线，大约在不到 1T 磁场下 B 相被完全压制.

2.4 超流^{3}He 的基本实验性质

自从 1972 年发现液体^{3}He 的超流以来，发表了大量的论文和评论文章，我们在此仅讨论超流相的一些基本的性质和从理论上进行解释，详细的实验细节可参

阅若干有关文献[82～85].

2.4.1　相变性质

实验上测量比热和潜热来确定是一级相变还是二级相变. Alvesalo等进行了比较仔细的测量,确定了零磁场下相变的特征[86].

当磁场 $H=0$ 时,由相图 2.12 可知,低压下从正常相 N 进入超流 B 相;高压下(PCP 以上)从 N 相进入超流 A 相,然后再进入 B 相. 在饱和蒸汽压测量的比热表示在图 2.14(a)中,饱和蒸汽压下相当于压强 $p=0$ 的情况,此时液体^{3}He 从正常相进入 B 相,可以明显看到一个比热跳跃,$\Delta c/c_N=1.4$,c_N 为 T_c 以上的比热.

在压强 $p=2.87$MPa 时测的比热与温度的关系在图 2.14(b)中给出. 在 T_c 处的 $\Delta c/c_N\approx 2$,这表示从 N 相进入 A 相是一个二级相变. 在 T_{AB}处没有比热跳跃,即$\Delta c=0$,这表明从超流 A 相到超流 B 相的转变是一个一级相变. 它的相变潜热很小,经测定在熔化曲线附近 $L=2\mu\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

另一个重要特征是在超流^{3}He 中的相变与超流^{4}He 中不同,并不是以对数趋向于 T_c,而倒是有限跳跃,这与超导体中发生的超导相变类似.

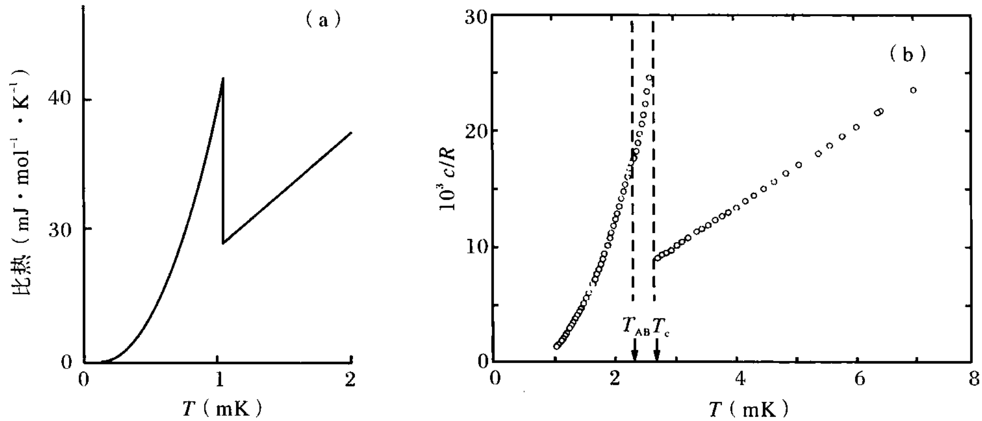


图 2.14

(a) 饱和蒸汽压下液体^{3}He 的比热($p=0$);(b) $p=2.87$ MPa 时,液体^{3}He 的比热

在磁场 $H\neq 0$ 时的比热是由 Halperin 等人测量的,实验曲线表示在图 2.15 中. 这时随温度下降,液体^{3}He 从 N 相先进入 A_1 相,然后进入 A 相. 磁场 $B=0.88$ T,压强在熔化曲线平面内. 可以清楚看到比热的有限跃变. 从 N 相至 A_1 相的 $\Delta c/c_N$约为 0.7.

2.4.2 比热

比热和温度的依赖关系是理论分析的一个重要依据. A 相和 B 相的比热测量部分已在图 2.14 和图 2.15 中给出. A_1 相由于温度范围极窄,很难给出与 T 的关系. 图 2.16 给出 A 相和 B 相的比热与温度的关系,为了和理论比较,纵坐标是以 $c_l \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^3$ 给出的,而横坐标是 T/T_c,这样可以把 $c_l \propto T^3$ 规律看得更清楚. 实的圆点代表 A 相的测量(在熔化压情况),而横坐标箭头以下的温度照例是 B 相,但采用过冷的方法仍可得到 A 相,最低的约化温度达到 0.49,这在图中可看出. A 相与温度 T 的关系,在接近 T_c 处,比 $c_l \propto T^3$ 关系还要强一些,正如实线表示的. 而在低温部分又比 T^3 规律弱一些,图中未画出相应的拟合线,但可从黑点的走向看出.

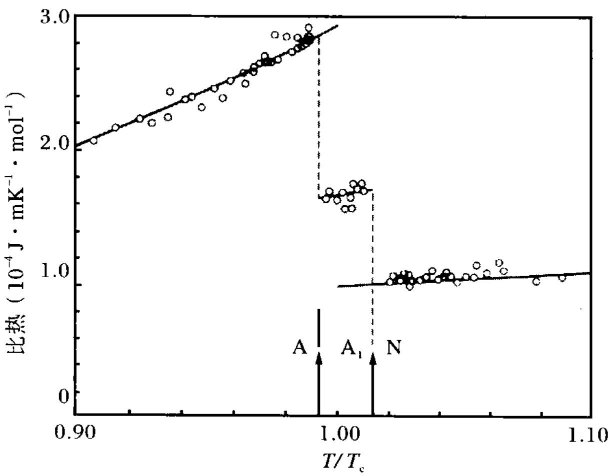


图 2.15　在 $B=0.88$ T,熔化压下液体 ^{3}He 的比热

A 与 N 之间的实线是拟合零场的数据

B 相在熔化压下的比热测量数据也表示在同一图中. 空心圆圈是在零磁场下测的,而乘号是在 0.3 T 磁场下的数据. 由拟合直线可知, B 相的比热倒是 T^3 规律,而不是指数规律,但数据比较分散,温度也不够低.

图中画出的一条曲线是 BCS 弱耦合超流体所期望的随温度呈指数关系的比热曲线.

在不同压力下测量的比热表示在图 2.17 中. 温度比 2.16 图中的曲线更低, B

相的比热与温度的关系可看得更清楚. 在 p_{PCP}以上的 B 相比热是外推的. 利用下式算出 B 相比热

$$L = T_{AB}\int_{T_{AB}}^{T_c}(c_B - c_A)\frac{dT}{T},$$

然后从 T_{AB}以 $c_B/c_>/(T/T_c)^3$ 线性外推至 T_c. $c_>$是 T_c 以上正常相比热. 潜热 L 用测量值. 图中虚线是 BCS 理论曲线,但用实验值 $\Delta c/c_>$标度. 实线是所谓 WCP 模型(weak-coupling-plus model). 这放在后面去讨论.

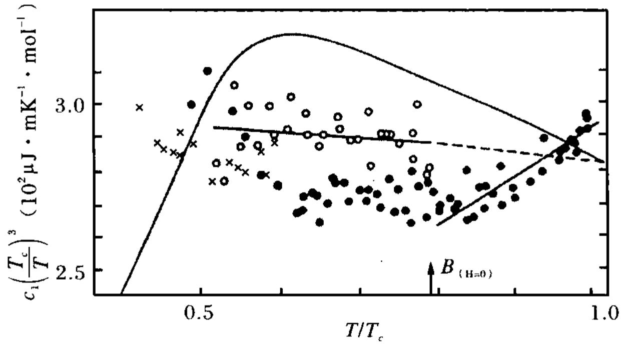


图 2.16 A 相和 B 相在熔化压力下的比热与温度的关系

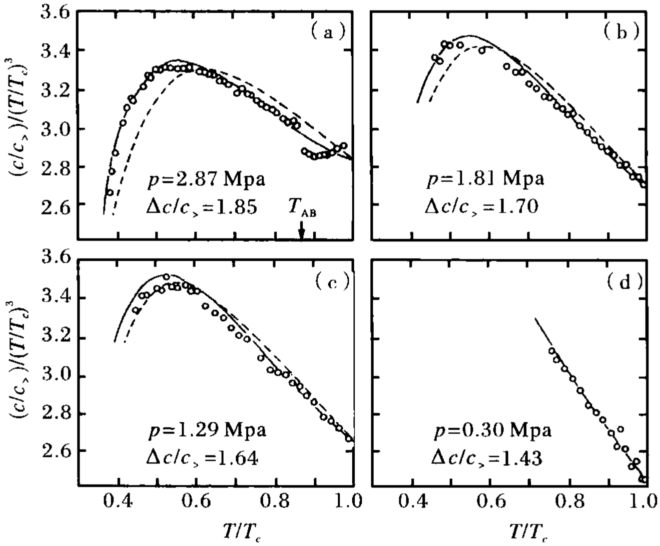


图 2.17 不同压强下超流^{3}He 的比热

比热跳跃的值对研究强耦合也是一个敏感的物理量.图 2.18 给出 A 相和 B 相的 Δc 与压强的关系.图中实圆点对应于 A 相.圆圈对应于 B 相,在压强 $p > p_{PCP}$的数据也是从上面提及的方法外推得到的.

上述用于计算 c_B 的潜热值是由 Alvesalo 等人测量的[86].在零磁场下,不同压强时 T_{AB}处的潜热表示在图 2.19 中.在 PCP 点,A 相和 B 相之熵差应消失,所以在多临界点 L 必须外推至零.上述曲线与此符合,$p = 2.3$ MPa 时,$\frac{L}{n} = 0.03\ \mu J \cdot mol^{-1}$.从 L 的值也可推算 A-B 相变时的体积变化,即

$$L = \Delta V \cdot T \frac{dp}{dT}.$$

在 $p = 3.25$ MPa 时,可得 $\Delta V = +1.1 \times 10^{-7} cm^3$.

比热与外加磁场的关系可从热力学关系$\frac{\partial C_1}{\partial H} = T(\partial^2 M/\partial T^2)$导出.在 A 相和正常费米液体中,磁化强度 M 与温度无关.所以 A 相的比热与外加磁场无关,这与实验上测量磁场下的比热是一致的.

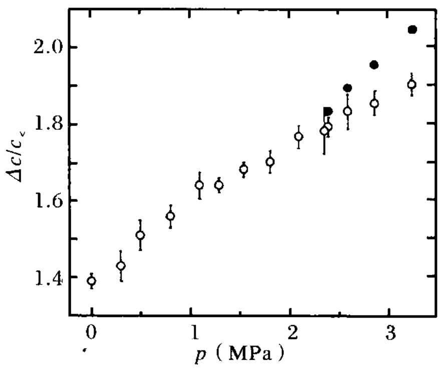


图 2.18 A 相和 B 相比热跳跃与压强的关系

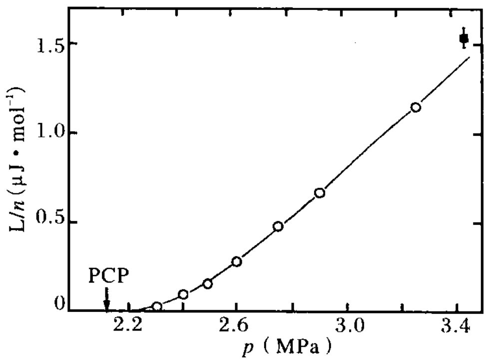


图 2.19 零磁场下 A 相至 B 相转变时的潜热与压强的关系

B 相中的 M 与 T 有关,可以用上式来估计比热随磁场的变化.在 $B = 0$ 到 0.3T之间这种变化是可以忽略的.

2.4.3 磁化率

磁化率数据是 s 波配对还是 p 波配对的重要依据.A 相的磁化率测量表明 $\chi_A = \chi_N$.如果测量在 $p > p_{PCP}$范围,则在 T_c 处 χ 无变化,进入 A 相后在 T_{AB}转变

处突然下降，然后 χ_B 随温度的下降而减小. 当温度趋于零时，χ_B趋向 $0.3\chi_N$，这表示在图 2.20 中.

如果在 $p<p_{PCP}$范围测量，则随温度下降，从正常相直接进入 B 相，χ_B 随温度的变化由图 2.20 中的虚线表示，最后也趋向约 $0.3\chi_N$.

在不同压力下测量的 χ_B 表示在图 2.21 中，空心圈代表的实验点是在 1.87MPa 下测量的，此时 $p<p_{PCP}$. 实心点代表的实验点是在熔化压力下测的，即在相图上的 B 点向低温方向测量. 图中实线是 Leggett 的理论预言[87]. 低压下的数据和理论符合很好，但高压下在接近 T_c 处有较大偏离. 以后讲到超流^{3}He 理论时我们再回过来讨论.

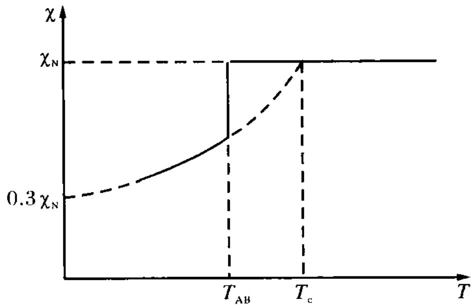


图 2.20　零磁场下 A 相和 B 相的磁化率

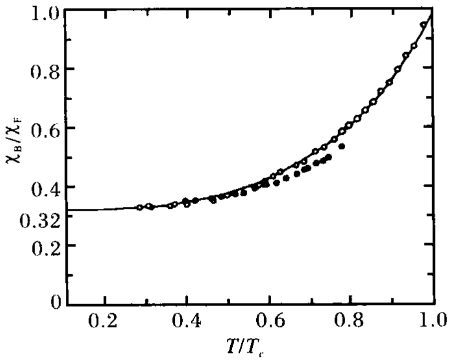


图 2.21　不同压强下测量的 B 相磁化率

[◦]为 1.87 MPa;[•]为 3.44 MPa

B 相的磁化率总是比 A 相小，这就导致热力学上的一个重要结果，在 T_c 附近的一个小范围内，当存在磁场时 A 相在能量上比 B 相有利. 所以在相图上，有磁场时从正常相进入 B 相前，有一个狭长的 A 相带.

磁化率的数据对^{3}He 中三个新相的了解也起了很大作用. 对液体^{3}He 中的配对，理论上已做了很好的解释. 这里仅从配对的基本思想和磁化率的实验对三个相作初步介绍.

液体^{3}He 中的三个新相^{3}HeA$_1$，^{3}HeA 和^{3}HeB，从共同特征上讲与超导相类似，都是费米子的配对. 在超导体中两个电子通过交换虚声子引起两个电子的吸引，当此吸引力大于库仑排斥力时就形成 Cooper 对. 电子对处在 S 态，它的轨道角动量 $L=0$. 由于总的波函数要求反对称，所以自旋波函数是反对称的，这就要求对其中的两个电子的自旋反平行，即 $S=0$.

液体^{3}He 中原子的配对与电子的配对是不一样的. 原子是电中性的，所以配对的力来自核的磁偶极子之间的相互作用. 一个带有核自旋向上取向的^{3}He 原子，将

感应周围的一些^{3}He原子的自旋有一个特定的取向，比如向上↑(相反的说法，如感应的周围自旋的云团向下↓，也是成立的)，这个云团将吸引第二个^{3}He原子，使其自旋与第一个原子的取向相同，也向上↑.这个吸引作用就形成一个束缚态，并在束缚态与非束缚态之间有一个能隙.因两个反平行自旋的原子是排斥的.当温度足够低，其能量与能隙大小可比拟时，带有核自旋为$\frac{1}{2}$的^{3}He原子将以$S=1$形成对.由于Cooper对的波函数要求反对称，所以要求反对称的空间波函数，L必须取奇数值，如1,3,5等.但和实验事实比较后得到$L=1$.这就是说，每一个Cooper对有非零的轨道角动量.

按量子力学一般原理，$S=1$可以有三个分量$S_z=\pm1,0$. A相的磁化率基本上与正常相——Fermi液体的磁化率χ_N相同，说明只有$S_z=\pm1$的态出现.B相的磁化率随温度下降而减小，说明除了$S_z=\pm1$态外，还有$S_z=0$的态出现.假如按Fermi气体计算，如果$S_z=\pm1,0$的态是等概率的，则$T\to0$时，$\chi_B\to\frac{2}{3}\chi_N$.但实验得出$\chi_B=\frac{1}{3}\chi_N(T=0\ \text{K})$，这是由于费米液体的修正引起的.

在磁场中的相转变是首先进入A_1相(相变温度为T_{c1})，超流转变对自旋与磁场同向的那些粒子发生，在T_{c2}又对自旋与磁场反向的那些粒子，进入A相.从转变温度与费米面上的态密度的关系式[88]中，可以看到自旋平行于场和反平行于场T_c是不同的

$$T_{c1,2}=\omega\exp\left(-\frac{1}{VN(\varepsilon_F\pm\mu H)}\right).$$

由于此原因，A_1相是仅有$S_z=+1$配对的超流体(后面将提到实验证据). A_1相的总自发磁化强度很小，只有$(\Delta/\varepsilon_F)^2\approx10^{-6}$量级，这与相反自旋取向的正常成分的磁矩在同一量级.实验上也观察不到A_1相磁化率的变化.

2.4.4 核磁共振

^{3}He核与^{4}He核不同之处在于它有一个非零的核自旋，$I=\frac{1}{2}$.在一个固定的外加磁场B中它有两个可能的取向.它的磁矩为$2.127\mu_N$，μ_N为核磁子.它等于1.075×10^{-26} J·T^{-1}或0.778 mK·T^{-1}. Larmor角频率$\omega=\gamma B_0$，其中，$\gamma=2.038\times10^8$ rad·s^{-1}T^{-1}.当一个^{3}He原子暴露于Larmor频率的辐射场中时，将出现在$I=\pm\frac{1}{2}$的两个能级之间的转换.这种现象在简单的原子体系中和液体

^3HeN 中均可观察到.但是在液体^3HeA 和^3HeB 相中却出现反常的行为.

Osheroff 等[81]在 Pomeranchuk 制冷盒中在熔化曲线上做了核磁共振实验.先在样品上加一个恒定的外磁场 $\boldsymbol{B}_0$,形成一个净的核自旋角动量(单位体积),以矢量 $\boldsymbol{S}$ 表示.平衡后 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{B}_0$ 同向.然后在垂直于 $\boldsymbol{B}_0$ 方向上加一个小的额外的磁场,使 $\boldsymbol{S}$ 偏离 $\boldsymbol{B}_0$ 一个确定的角度.这样就可观察和测量 $\boldsymbol{S}$ 绕 $\boldsymbol{B}_0$ 的进动.其结果表示在图 2.22 中[89].四个吸收谱线对应于四个不同的温度,每个谱线中左边相同的

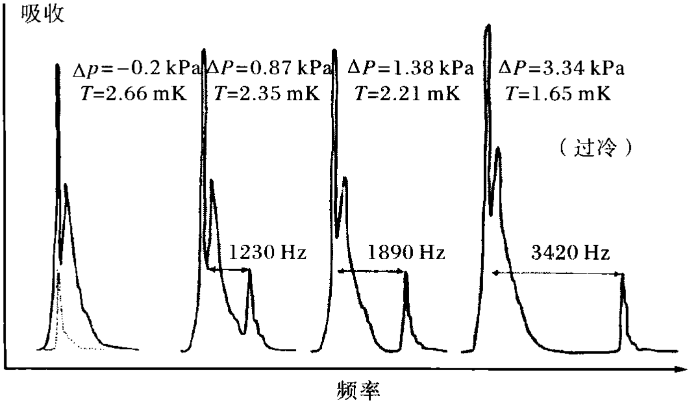


图 2.22　液体 A 相的核磁共振吸收峰随温度的降低移向较高的频率

双峰对应于 Pomeranchuk 盒中存在的固体^3He 吸收峰,它处于固定的频率,与温度无关.而液体^3HeA 中的共振吸收峰不在 Larmor 频率,而是向右移动一个量,此量与温度有关.测量的频率 $\omega_{\perp}$ 有以下简单的关系

$$\omega_{\perp}^2 = (\gamma B_0)^2 + \Omega_A^2. \tag{2.12}$$

Ω_A 与温度有关,用不同方法测量的 Ω_A 与温度的关系表示在图 2.23 中.

出现在^3HeA 中的另一个反常行为被称为纵向共振.一个增量磁场 $\Delta\boldsymbol{B}$ 在平行于 $\boldsymbol{B}_0$ 方向突然加上,这引起 $\boldsymbol{S}$ 平行于 $\Delta\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{B}_0$ 方向的分量作振荡.对小的 $\Delta B/B_0$,纵向共振的频率 $\omega_{\parallel}^2 = \Omega_A^2$,此 Ω_A 与横向共振(即上式)的 Ω_A 相同.用此法测的 Ω_A 也表示在图 2.23 中了.

在^3HeB 相同样也观察到此效应,但横向共振中无频率移动.纵向共振的 $\omega_{B\parallel} = \Omega_B(T)$,且 $\Omega_B(T)$与 $\Omega_A(T)$有如下简单关系

$$\frac{\Omega_B^2(T)}{\Omega_A^2(T)} = \frac{5\chi_A}{2\chi_B}. \tag{2.13}$$

式中,χ_A 和 χ_B 分别为 A 相和 B 相的磁化率.我们在后面将提到上式正是证明 $L=1$ 配对的实验依据.

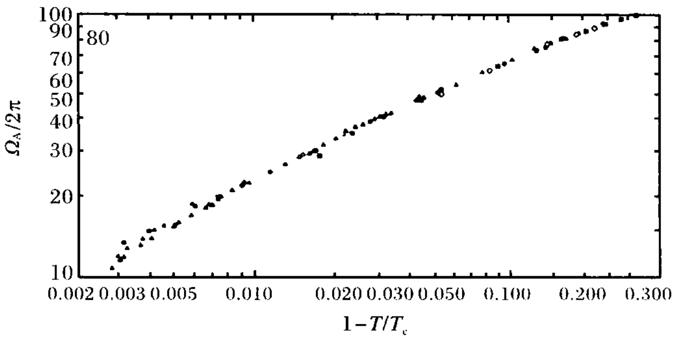


图 2.23　不同的研究组用不同的方法测量的 A 相特征频率 $\Omega_A/2\pi$ 随温度的变化

2.4.5　持续流实验与临界速度 $\boldsymbol{v}_c$

最有说服力的超流^{3}He 的持续流实验是由 Pekola 等[90]在芬兰的转动稀释制冷机上做的,采用核去磁制冷冷却样品.

他们的实验装置的中心部分简图表示在图 2.24 中.外面的中空圆环用金属管($r=3$ mm)做成,环半径 $R=22$ mm,管中用 20 μm 的塑料粉末充填(使临界速度 v_c 大一些),形成超流液体的环形通路.环由两个互相垂直的中空的铜扭转管支撑,液体^{3}He 也从这里充入.一个以 ω_θ 扭转,另一个以 ω_ϕ 扭转.ω_θ 由一个超导螺

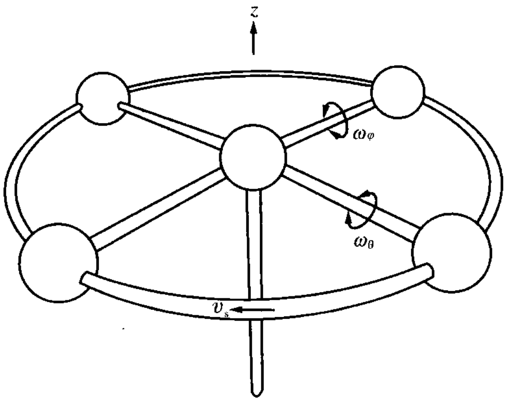


图 2.24　在^{3}HeB 相证明超流动性的持续流实验装置简图

线管驱动,绕另一轴的 ϕ 的运动由电容探测器测量. $\omega_\phi/2\pi=69.8$ Hz, $\omega_\theta \gg \omega_\phi$.

这个交流陀螺仪在 θ 方向驱动,使 ϕ 方向达到共振频率 $\omega_\phi/2\pi$,测出 ϕ 可以得到环流液体的角动量 L.

在 $T>T_c$,转动制冷机,环和环中的液体开始转动.然后 T 降至 T_c 以下,制冷机逐渐减速至静止.超流体将继续在环中流动.这时从测 ϕ 得 L.在超流B相48小时之内 L 未衰减,也就是持续流未测到衰减,可以推算出B相的粘滞系数比 T_c 以上的^{3}HeN的粘滞系数小12个量级.同时在超流B相中还测出了临界速度 v_c 与温度的关系,这表示在图2.25(a)中. v_c 的值大约为 6 mm·s^{-1},即液体^{3}HeB的运动速度只要小于 v_c,流动将是无损耗的.从图中可看出, v_c 与 T 无关.此实验在测量A相的持续流时未成功,可能是由于A相中的织构效应引起的.

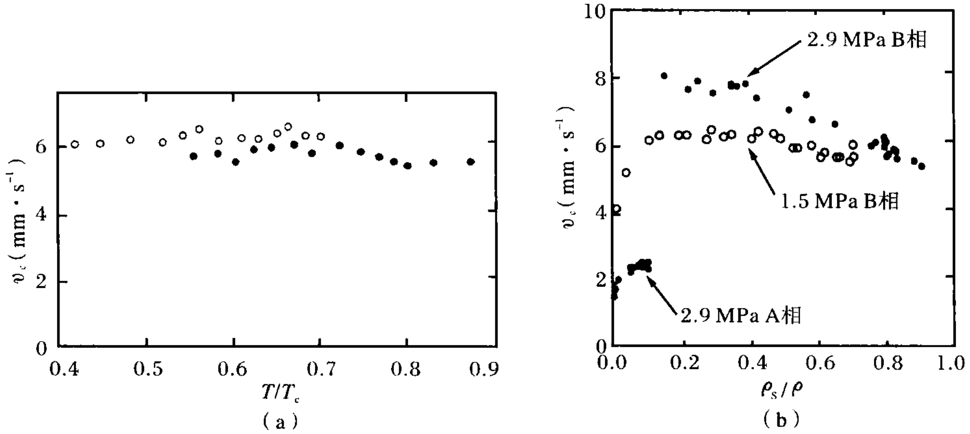


图2.25 超流A相和B相的临界速度 v_c 与温度的关系

Gammel等[91]用与上不同的技术测量了A相和B相的持续流.在A相中获得成功,观察到了超流^{3}HeA的持续流动.实验也给出了 v_c 与温度的关系(图中温度是用 ρ_s/ρ 给出的),这表示在图2.25(b)中.图中B相的实验数据几乎和Pekola的测量相同.A相的 v_c 值要比B相的小,大约为 2.5 mm·s^{-1}.

当 $v>v_c$ 时,流动将是耗散的,损耗的机理有一种是产生涡旋.那么我们将期望 v_c 依赖于通道的尺寸,此实验由不同的研究组做了,归纳在图2.26中.其中的实线代表

$$v_c \cdot d = 6.5\times10^{-2}\ \mathrm{mm^2\cdot s^{-1}}.$$

d 是通道的尺寸.实验点是在不同情况下给出的,但图中的点都标度到 $p=2.9$ MPa, $T/T_c=0.5$.

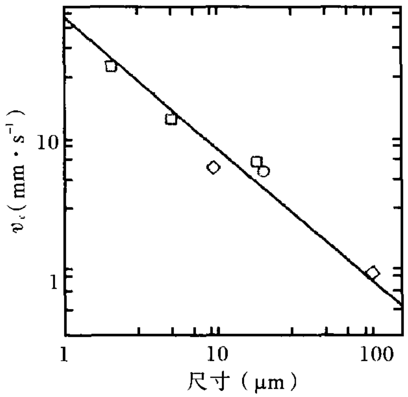


图2.26　^{3}HeB中的 v_c 与通道尺寸的关系

2.4.6　超流^{3}He的二流体性质

超流^{4}He可用二流体模型很好地描述,那么在超流^{3}He中是否也能用此模型来描述,多种实验手段用来验证^{3}HeA和^{3}HeB的二流体的性质.涉及的主要物理量是 ρ_n,ρ_s 和 η_n.

在^{3}HeB中比较系统地测量 ρ_n 的是Parpia等[92]用Andronikashvili方法完成的.压力从0至2.9 MPa温度也降得较低.在最低温度 ρ_n 趋向于零,和二流体模型符合.测量结果表示在图2.27中.Leggett[93]对^{3}HeB给出了一个 ρ_n 的公式

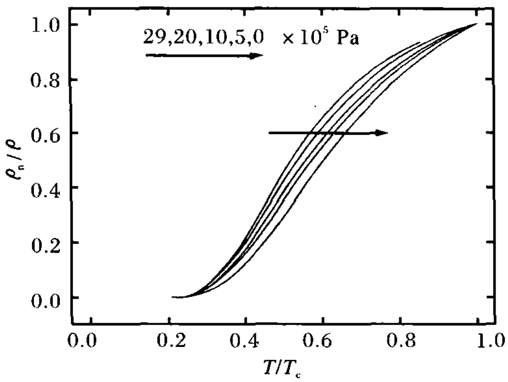


图2.27　^{3}HeB的 ρ_n/ρ 与约化温度 T/T_c 的关系

$$\frac{\rho_n}{\rho}=\frac{[1+F_1/3]Y}{1+F_1 Y/3}. \tag{2.14}$$

其中，F_1 是 Landau 参数，$Y(T/T_c)$是 Yoshida 函数. 后面将会给出表达式. 实验和理论符合.

在^{3}HeA 中测量 ρ_n 或 ρ_s 得到较为复杂的情况，不仅因^{3}HeA 是各向异性超流体，而且还有织构问题. 在图 2.28 中给出一个例子，ρ_s/ρ 明显与磁场的方向有关. 后面将专门讲^{3}HeA 相的情况.

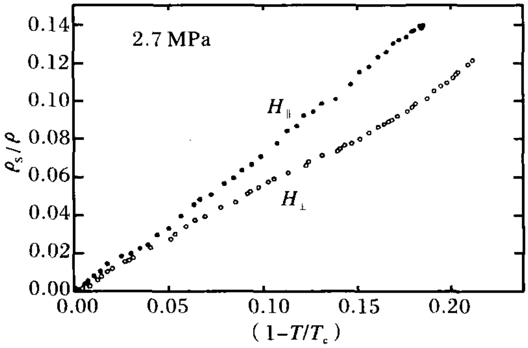


图 2.28　用 Andronikashvili 方法测量的^{3}HeA 中 ρ_s/ρ 与温度的关系，$B=29$ mT[94]

液体^{3}He 的粘滞系数可用振动线方法、球形粘滞计和扭摆法测量. 具体结果在图 2.29 中表示. 其中[•]是用振动线法测量的，[∘]用球形粘滞计测量，而[△]是用

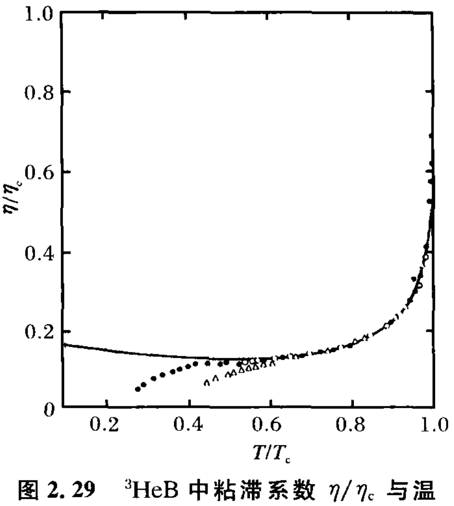


图 2.29　^{3}HeB 中粘滞系数 η/η_c 与温度的关系，η_c 是 T_c 处的 η 值

扭摆法测的.图中实线是理论曲线.由于以上三种方法均依据二流体模型分析的,三者符合得相当好.再次证明二流体模型完全符合液体^{3}He的超流相.

对^{3}HeA和^{3}HeB用二流体模型描述的最好证据可能是Rayleigh盘实验了[95].当一个稳定的热流通过^{3}HeA或^{3}HeB时,它会伴随一个正常流和超流的对流运动.在正常液体中,不管是^{3}HeN还是^{4}HeI,热流是扩散的,在Rayleigh盘上不会受到力矩.而实验在^{3}He的两个超流相中均观察到力矩,这就是正常成分和超流成分产生对流的最好证明.

2.5 超流^{3}He的理论

超流^{3}He的理论在BCS理论发表[98]后几年之内就建立起来了.1961年Anderson和Morel[78]及1963年Balian和Werthamer[79]分别讨论了超流^{3}He中可能存在的两个态.1972年实验上发现^{3}He超流相以后,Anderson和Brinkman[97]又引进了自旋涨落反馈,讨论了^{3}HeA相的稳定性.这样实验上发现的A相就对应于ABM态(Anderson,Brinkman和Morel),而B相时应于理论上的BW态(Balian和Werthamer).实验上发现A相和B相对命名是任意的,结果证实恰好与ABM和BW态分别对应,这完全是一个巧合,但却方便人们记忆.

1974年Leggett[99]发表了^{3}He自旋动力学的理论,对超流A相和B相的认定起了重要作用,并很好地解释了各种各样的NMR实验.

本节仅对理论作简要介绍,给出相应的计算结果.有关理论的仔细推算请参阅上述给出的原始文献和若干评论文章[93,97].

2.5.1 液体^{3}He中的配对相互作用

我们先考虑$T=0$ K时两个单独的费米子(即所谓Cooper不稳定性),薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\sigma_1,\sigma_2)+[V(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|-E']\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\sigma_1,\sigma_2)=0.$$

把波函数写成空间波函数和自旋波函数之乘积

$$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\sigma_1,\sigma_2)=\varphi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)\chi(\sigma_1,\sigma_2).$$

由于波函数要求反对称,存在两种情况.一是 $\varphi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)$对称($l$ 为偶数,取 0,2,4 等等),$\chi(\sigma_1,\sigma_2)$反对称(总自旋 $S=0$,单一态自旋波函数).另一种情况是 $\varphi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)$反对称($l$ 为奇数,取 1,3 等等),$\chi(\sigma_1,\sigma_2)$对称(总自旋 $S=1$,三重态自旋波函数).

能量依赖于相对运动的波函数 $\varphi(\boldsymbol{r})$,$\boldsymbol{r}\equiv\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$,则上面的薛定谔方程变成

$$[-(\hbar^2/2\mu)\nabla^2+V(\boldsymbol{r})]\varphi(\boldsymbol{r})=E'\varphi(\boldsymbol{r}).$$

其中,$\mu=m/2$. $\varphi(\boldsymbol{r})$和 $V(\boldsymbol{r})$用傅里叶展开

$$\varphi(\boldsymbol{r})=\sum_k\varphi_k\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}),$$

$$V_{kk'}\equiv\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\exp[-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r})]V(r).$$

φ_k 用下式表示

$$\varphi_k=\psi_l(k)\mathrm{Y}_{lm}(\hat{k}).$$

其中,$Y_{lm}(\hat{k})$为球谐函数,l 和 m 分别为角动量和它的投影,$\hat{k}$ 是沿 $\hat{\boldsymbol{k}}$ 的单位矢量.径向波函数 $\psi_l(k)$满足下列方程

$$\begin{aligned}&(2\varepsilon_k-E')\psi_l(k)\\&=[-1/(2\pi)^3]\int_0^\infty4\pi k'^2V_l(k,k')\psi_l(k')\mathrm{d}k'.\end{aligned}$$

其中,$V_l(k,k')\equiv\int(\mathrm{d}\Omega/4\pi)V_{kk'}\mathrm{P}_l(\cos\theta)$.

这里,$\mathrm{P}_l(\cos\theta)$是勒让德多项式.能否存在束缚态,主要决定于 $V_l(k,k')$,等价于 $V(r)$的形式.如果 $V(r)$排斥则无束缚态存在.如果 $V(r)$是吸引的,但很弱,则对任意 l 也无束缚态存在.如束缚态存在,总是 $l=0$ 存在紧束缚.

现在我们把二个粒子放在 $N-2$ 个粒子费米海中,二个粒子占据 $k>k_\mathrm{F}$ 的态,则得到

$$\begin{aligned}&(2\varepsilon_k-E)\psi_l(k)\\&=-[(2\pi)^3]^{-1}\int_{k_F}^\infty4\pi k'V_l(k,k')\psi_l(k')\mathrm{d}k',(k>k_\mathrm{F}).\end{aligned}$$

其中,$\varepsilon_k=\varepsilon_k-\varepsilon_\mathrm{F}\equiv(\hbar^2/2m)(k^2-k_\mathrm{F}^2)$,$E\equiv E'-2\varepsilon_\mathrm{F}$.

与超导理论中 Bardeen 等使用的势类似

$$V_l(k,k')=\begin{cases}V_l, & k_\mathrm{F}-\Delta k\leqslant k,k'\leqslant k_\mathrm{F}+\Delta k;\\0, & (\text{其他}),\end{cases}$$

在弱耦合极限,即$(\mathrm{d}n/\mathrm{d}\varepsilon)V_l\ll1$,$(\mathrm{d}n/\mathrm{d}\varepsilon)$为费米面上态密度.得到方程的解为

$$E_l=-2\varepsilon_c\exp\left[-\frac{4}{\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)|V_l|}\right],\quad (V_l<0).$$

其中，$\varepsilon_c=(\hbar/m)k_F\cdot\Delta k$，这里就没有理由要求 $l=0$ 时，$|V_l|$ 最大. 这与上面考虑两个单个粒子情况相反，最稳定的解可能对应于有限的 l 值.

进一步计算可以得到 T_c 方程

$$k_BT_c=1.14\varepsilon_c\exp(-1/\lambda_l),$$

$$\lambda_l\equiv\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)|V_l|,(V_l<0).$$

下面我们考虑液体^{3}He 中存在的相互作用. 从第二节中我们看到液体^{3}He 是强相互作用的 Fermi 液体，它的正常态应该用 Landau 准粒子描述，而不是用真实粒子. 所以对激发态能量直至 k_BT_L，准粒子描述将是适用的. 在液体^{3}He 中，$T_L\approx100$ mK. 超流转换出现在 3 mK 以下，用 Landau 准粒子态的线性组合描述超流是没有问题的. 配对应在两个准粒子之间发生，这时要用 m^* 代替 m，$\mathrm{d}n/\mathrm{d}\varepsilon$ 取 Fermi 液体的值.

现在要做的是给出在点 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{r}'$ 的两个准粒子之间的有效相互作用 $V_{\text{eff}}(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)$. 它包括两项：一项是动量为 $\boldsymbol{k}$，$\boldsymbol{k}'$ 的两个准粒子的直接相互作用

$$V_{\text{直接}}(r)=(f_{kk'}+\zeta_{kk'}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\sigma}')\delta(\boldsymbol{r}),$$

再取它的傅里叶变换，得配对势 $V_{kk'}$

$$V_{kk',\text{直接}}=(f_{kk'}+\zeta_{kk'}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\sigma}')$$
$$\equiv\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)^{-1}(F_{kk'}+G_{kk'}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\sigma}').$$

这里，$|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|\ll k_F$. 第二项是通过极化液体本身在两个粒子之间产生的间接相互作用. 在上节讨论磁化率时已提到过. 一个处在位置 r 和时间 t 时的^{3}He 原子将产生一个分子场，它将使周围的液体产生自旋极化. 此种极化在消失以前会持续相当长时间. 如果在此期间，在时刻 t' 第二个^{3}He 原子来到位置 r'，它将被极化了的液体吸引或排斥（决定于它的自旋），这将产生一个有效的相互作用.

$$V_{kk',\text{间接}}=-\zeta_0^2\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\sigma}'\mathrm{Re}\varphi(q\omega).$$

其中，$\varphi(q\omega)$ 为动力学磁化率，$\boldsymbol{q}\equiv\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}$，$\hbar\omega=\varepsilon_{k'}-\varepsilon_k$. 不管 ζ_0 是什么符号，它总是在平行自旋粒子之间产生一个吸引相互作用，而在反平行自旋粒子之间产生排斥作用. 因而对三重态配对有利，而对单一态配对是压制的.

把上面与自旋极化有关的两项相互作用加在一起可得（$\omega/q\to0$ 的情况）

$$V_{kk'}^{\text{Spin}}=\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)^{-1}\left[G_0\bigg/\left(1+\frac{1}{4}G_0\right)\right]\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\sigma}'.$$

在液体^{3}He 中，$G_0\approx-3$，上述的吸引势是很大的. 如果取 $q/\omega\to0$ 的极限情况，就

剩下一项直接相互作用$\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)^{-1} G_0\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\sigma}'$,仍然是吸引的,但相对小一些.

2.5.2 超流态的波函数

上面我们仅处理了放进 $N-2$ 个粒子 Fermi 海中的二个粒子.现在需让所有 N 个粒子均参与吸引势,并使波函数严格反对称.

系统总的波函数写成

$$\Psi=\varphi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2;\sigma_1,\sigma_2)\varphi(\boldsymbol{r}_3-\boldsymbol{r}_4;\sigma_3,\sigma_4)\varphi(\boldsymbol{r}_5-\boldsymbol{r}_6;\sigma_5,\sigma_6),\cdots,$$

然后再做对之间的粒子交换,使波函数反对称,并归一化

$$\begin{aligned}\Psi=\mathcal{N}\{&\varphi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2;\sigma_1,\sigma_2)\varphi(\boldsymbol{r}_3-\boldsymbol{r}_4;\sigma_3,\sigma_4)\cdots\\&-\varphi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_3;\sigma_1,\sigma_3)\varphi(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_4;\sigma_2,\sigma_4)\cdots\},\end{aligned}$$

其中,$\mathcal{N}$是归一化因子.对 φ 作傅里叶展开

$$\varphi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2;\sigma_1,\sigma_2)=\sum_k\exp[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)]\chi(\boldsymbol{k};\sigma_1,\sigma_2),$$

代入上式,则 Ψ 就是一个真正的各向异性超流体的基态波函数(超导仅是一个特例).

上面的 φ 是对质心动量为零的情况,更一般的表达式应为

$$\begin{aligned}\varphi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2;\sigma_1,\sigma_2)&\equiv\varphi\left[\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2,\frac{1}{2}(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}_2);\sigma_1,\sigma_2\right]\\&\equiv\varphi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R};\sigma_1,\sigma_2)\equiv\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R})\varphi(\boldsymbol{r};\sigma_1,\sigma_2).\end{aligned}$$

以上波函数在计算时很不方便,必须用一些特殊技术,如反常格林函数方法、正则变换方法等.下面仍用 Bardean 的方法,与超导类似,先算单一态,然后算三重态.

2.5.3 自旋单一态($S=0$)

在 $T=0$ K 时,一个单一的对态($\boldsymbol{k}\uparrow,-\boldsymbol{k}\downarrow$)的占据态有四种情况,$|0,0\rangle_k$ 表示$\boldsymbol{k}\uparrow$和$-\boldsymbol{k}\downarrow$均是空的;$|1,1\rangle_k$ 代表两者均是满的;$|1,0\rangle_k$ 表示$\boldsymbol{k}\uparrow$被占据,$-\boldsymbol{k}\downarrow$是空的;$|0,1\rangle_k$ 代表$\boldsymbol{k}\uparrow$是空的,$-\boldsymbol{k}\downarrow$被占据.这里的初态如$|1,1\rangle_k$ 不仅是($\boldsymbol{k}\uparrow,-\boldsymbol{k}\downarrow$)被占据,而且要求($\boldsymbol{k}'\uparrow,-\boldsymbol{k}'\downarrow$)(被散射后的对态)是空的.

在 $T\neq0$ K 时,BCS 理论假定以上四种态同样存在,且是统计独立的.可以求出各态出现的概率,再从概率求熵

$$\begin{aligned}S_k&=-k_\mathrm{B}\sum_n P_n\ln P_n\\&=-k_\mathrm{B}\left\{-\beta E_k\left[\tanh\left(\frac{1}{2}\beta E_k\right)-1\right]\right.\\&\qquad\left.+2\ln[1+\exp(-\beta E_k)]\right\}.\end{aligned}$$

对 k 求和得总熵,求出自由能.然后对自由能求极小得到著名的 BCS 能隙方程,并由此得到 T_c 公式(上面已给出).

比热与温度的关系及 T_c 处比热跳跃的值与超导体中的公式一样,这里不再列出.

磁化率与温度的关系由下式给出

$$\chi(T)=\frac{1}{4}\gamma^2\hbar^2\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)\left[Y(T)\Big/\left(1+\frac{1}{4}G_0Y(T)\right)\right].$$

式中,$Y(T)$称 Yosida 函数,它与温度的关系由图 2.30 给出.由此得到的 $\chi(T)$在图 2.31 中表示.

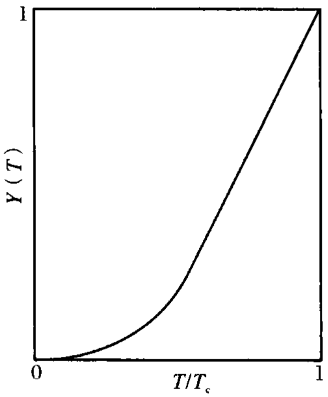


图 2.30　Yosida 函数的一般形式

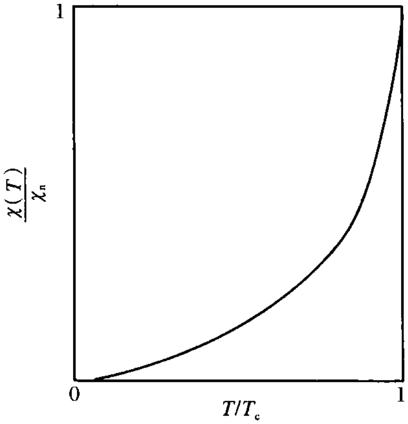


图 2.31　单一态配对的超流体的磁化率

正常密度 ρ_n 是各向异性的,可用张量表示

$$\hat{\rho}_n=\frac{Nm^*\hat{Y}(T)}{1+\frac{1}{3}F_1\hat{Y}(T)}.$$

ρ_n 与方向和温度的关系在图 2.32 中给出(定性),图中取 $F_1=15$.由图可知,在某一温度一个方向上液体基本是正常流体,而另一个方向上差不多完全是超流体.

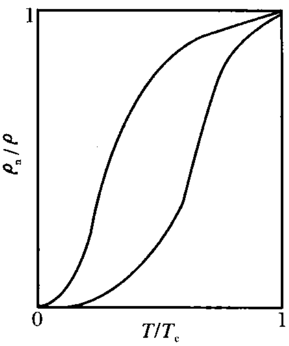


图 2.32　正常密度 ρ_n 与温度和不同方向的关系

2.5.4　三重态配对($S=1$)

上面 $S=0$ 的配对所得到的理论结果与实验不符合.在液体^{3}He 中应是 $S=1$ 的三重态配对.按量子力学规则 $S=1$ 可以有三个分量 $S_z=\pm1,0$.三个可能的自

旋态$|S,S_z\rangle$可用下面的符号表示

$$|1,+1\rangle=|\uparrow\uparrow\rangle,$$
$$|1,0\rangle=[|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle]/\sqrt{2},$$
$$|1,-1\rangle=|\downarrow\downarrow\rangle.$$

赝分子波函数 $\varphi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2;\sigma_1,\sigma_2)$对自旋三重态配对可表示成如下的一般形式

$$\begin{aligned}\varphi(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2;\sigma_1,\sigma_2)=&\varphi_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)|\uparrow\uparrow\rangle\\&+\varphi_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)|\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow\rangle\\&+\varphi_{\downarrow\downarrow}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)|\downarrow\downarrow\rangle.\end{aligned}$$

采用第二小节类似步骤可写出系统总波函数.但是用三个自旋态可用任何方便的形式线性组合成一般形式的态.在讨论超流^{3}He 问题时广泛采用矢量符号 $\boldsymbol{d}$ 来表示,数学上处理比较方便,即

$$\begin{aligned}\sqrt{2}|\Phi\rangle&=d_x[|\downarrow\downarrow\rangle+|\uparrow\uparrow\rangle]+\mathrm{i}d_y[|\downarrow\downarrow\rangle-|\uparrow\uparrow\rangle]+d_z[|\downarrow\uparrow\rangle+|\uparrow\downarrow\rangle]\\&=(d_x-\mathrm{i}d_y)|\uparrow\uparrow\rangle+(d_x+\mathrm{i}d_y)|\downarrow\downarrow\rangle+d_z[|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle].\end{aligned}\quad(2.15)$$

其中 d_x,d_y 和 d_z 是$\boldsymbol{d}$ 的三个分量,它们不一定是实数.实际上把 $\boldsymbol{d}$ 看成有序参数更好些.它有三个重要的性质.第一,在旋转情况下三个量 d_x,d_y 和 d_z 就转变成一个矢量.第二,$\boldsymbol{d}$ 的方向总是处在它沿自旋方向投影为零的方向上,即 $\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{S}|\Phi\rangle=0$,这里 $\boldsymbol{S}$ 是单位体积内净的核自旋角动量.第三,可以证明 $\boldsymbol{d}$ 是实数的那些态,$\boldsymbol{S}$ 的期望值等于零.

最简单的相是^{3}HeA$_1$,它仅包含$|\uparrow\uparrow\rangle$的配对,所以 $d_x+\mathrm{i}d_y=0,d_z=0$,可得

$$\sqrt{2}|\Phi\rangle=2d_x|\uparrow\uparrow\rangle.\quad(2.16)$$

所以 Cooper 对仅仅是由那些核自旋投影和相应的磁矩平行于外磁场($S_z=1$)的原子组成.

Anderson-Brinkman-Morel(ABM 态)理论计算的是 $S_z=\pm1$ 的态$|\uparrow\uparrow\rangle$和$|\downarrow\downarrow\rangle$线性组合成的波函数,不包括 $S_z=0$ 的态,所以$d_z=0$.写做

$$\sqrt{2}|\Phi\rangle=(d_x-\mathrm{i}d_y)|\uparrow\uparrow\rangle+(d_x+\mathrm{i}d_y)|\downarrow\downarrow\rangle.\quad(2.17)$$

它对应于实验上的 A 相.

Balian-Werthamer(BW 态)的模型取(2.15)式的一般形式.它对应于实验上的 B 相.

2.6 理论与实验的比较

理论上计算的 $S=1$ 和 $L=1$ 的三重态配对得到三个超流相. ABM 态对应 A 相,BW 态对应 B 相,在磁场下核自旋投影平行于外场($S_z=+1$)的态对应于 A_1 相. 这是和实验逐步比较而认定的,下面我们看一下理论和实验的比较.

2.6.1 相图

在零磁场下 A 相和 B 相均是稳定的相,低压下 B 相稳定,高压下 A 相稳定. 但发现^3He超流以前的 Anderson 和 Morel 计算的态的能量比 BW 态高 20%,好像稳定的态总是 BW 态,这与实验不符. 1973 年 Anderson 和 Brinkman 提出了自旋涨落反馈的思想,修正了原来的态之能量,得到在低压下 BW 态稳定,而在高压下 ABM 态稳定. 下面我们简述此理论.

在超导理论中,电子配对是通过交换虚声子引起电子之间的吸引相互作用. 电子是一个系统,而引起极化的晶格是另一个独立的系统. 电子气配对变成超导,晶格没有多大的变化.

但在液体^3He中,自旋极化机制就不同了. 极化的介质与形成 Cooper 对的原子是相同的,当^3He原子形成 Cooper 对后,介质就自动受到影响,这就反过来要对配对相互作用做一修正,这就是所谓自旋涨落反馈作用. 与超导理论中配对相互作用的改变($\propto k_B T_c$ 范围内)称之谓“强耦合”效应一样,这里的自旋涨落反馈对配对相互作用的修正也称谓“强耦合”修正.

经计算得到[78]:对 BW 态,弱耦合时的自由能 $F_{BCS}=\dfrac{5}{3}s$,强耦合修正项 $F_{sf}=\dfrac{1}{3}s\cdot\delta'$;对 ABM 态,$F_{BCS}=2s$,$F_{sf}=-s\cdot\delta'$. 最终的能量 $F=F_{BCS}+F_{sf}$. 当 $\delta'>\dfrac{1}{4}$,ABM 态的能量小于 BW 态;而当 $\delta'<\dfrac{1}{4}$,则 BW 态的能量小,所以前者是 ABM 态稳定,后者是 BW 态稳定. 这样就圆满解释了 A 相和 B 相在相图上均是稳定的相.

2.6.2　比热

在 T_c 附近的比热跳跃或许是研究强耦合的最敏感的实验可测量量.

弱耦合 BCS 理论预言

$$\Delta c/c_{>} = 1.43\kappa^{-1},$$

这里,$\Delta c = c_s(T_c) - c_n(T_c) = c_{<} - c_{>}$,(这里的 $c_{>}$ 与前面提到的 c_N 一致). 对 BW 态 $\kappa = 1$,而 ABM 态 $\kappa = 6/5$. 但图 2.18 中的实验值却是随压强变化的,BW 态的 $\Delta c/c_{>}$ 值从 $p = 0$ 的 1.43 逐步增加到 $p = 2.12$ MPa 时的～1.8,而 A 相的比热跳跃值从 1.83 增至 2.05. 弱耦合理论不能解释. 经强耦合效应的修正可解释实验值,因强耦合效应随压强的增加而增加. $p = 0$ 时为 B 相的弱耦合极限值 1.43,增加压强 $\Delta c/c_{>}$ 增大,最后在多临界点 p_{pcp} 以上使 A 相稳定. 这又进一步证明 Anderson 和 Brinkman 提出的自旋涨落反馈的思想是正确的.

比热与温度的关系,尤其对 B 相更进一步证明强耦合理论的正确性,其实验值与理论的比较已在图 2.17 中给出. 虚线代表弱耦合的 BCS 理论,而实线代表强耦合的 WCP 模型[100]. WCP 模型对不同压强下的 B 相比热均符合得较好. 虚线代表的是所谓标度的 BCS 理论,它用 $\Delta c/c_{>}$ 实验值标度. 但与实验比较并不理想.

2.6.3　磁化率

从理论计算得到

$$\chi_{ABM} = \chi_N,$$

$$\chi_{BW}/\chi_N = \frac{\left(1+\frac{1}{4}G_0\right)\left[\frac{2}{3}+\frac{1}{3}Y(T)\right]}{\left\{1+\frac{1}{4}G_0\left[\frac{2}{3}+\frac{1}{3}Y(T)\right]\right\}}.$$

ABM 态的 χ 与实验上测得 的 A 相磁化率是一致的. χ_{BW}与温度的关系已表示在图 2.21 中. 公式中的 G_0 是 Landau 参数,$Y(T)$是 Yosida 函数. 从图中的比较可知,低压下与上面公式符合很好,高压下有些偏离,还需作强耦合修正.

当 $T\to 0$ 时 χ_{BW}的公式为

$$\chi_{BW}/\chi_N(T=0) = \frac{2}{3}\left(1+\frac{1}{4}G_0\right)\Big/\left[1+\frac{1}{4}\left(\frac{2}{3}G_0+\frac{1}{15}G_2\right)\right].$$

如果用 $G_0 = -3$ 代入,可得 $\chi_{BW} = \frac{1}{3}\chi_N$,这也和实验符合. 这正说明^{3}He 的配对是三重态配对,因 $S = 0$ 的配对 $\chi\to 0(T\to 0)$.

2.6.4 核磁共振

在液体^{3}HeA中出现的横向核磁共振的频率漂移与纵向共振及液体^{3}HeB中的纵向共振可用Leggett[93]发展的独立核磁矩之间的相关效应加以解释.

液体^{3}HeA中配对的两个原子的波矢量为$\pm \boldsymbol{k}$,对的净平移动量是零.对的形成是因它的能量要比非配对的两个原子低,它们之间有一能隙Δ.超导体中Δ与$\boldsymbol{k}$的方向无关,所以是各向同性的.超流^{3}HeB中的Δ也是各向同性.但^{3}HeA的ABM态中,液体的每一点有一个择优轴,当对的轨道角动量的取向平行于此轴时,配对最有利.因而它的能隙Δ是各向异性的,它随对的轨道角动量$\boldsymbol{l}$与择优轴之间夹角的正弦而变化.

择优轴的方向由液体中的局部条件决定.例如从容器中心逐渐接近容器壁,它将慢慢发生变化.但是在一个小范围内,所有对的轨道角动量将是几乎平行的.这样我们可以用矢量$\boldsymbol{l}$表示一个对的轨道角动量,也可用它代表液体中的一个宏观矢量场.上面引入的矢量$\boldsymbol{d}$能看做一个单对的性质,也可看做另一个宏观矢量场.$\boldsymbol{l}$和$\boldsymbol{d}$在外部影响下如何取向是非常复杂的.但如果仅仅讨论偶极子相互作用的影响,则$\boldsymbol{l}$和$\boldsymbol{d}$将互相平行.$\boldsymbol{d}$要垂直于$\boldsymbol{S}$和偶极矩.$\boldsymbol{d}$和$\boldsymbol{l}$若不平行,则能量上的不利

程度正比于$\sin^2(\widehat{\boldsymbol{d},\boldsymbol{l}})$,这里$(\widehat{\boldsymbol{d},\boldsymbol{l}})$代表两矢量夹角,也即正比于$[1-(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{d})^2]$.由于$\boldsymbol{d}$和$\boldsymbol{l}$的互作用引起一个恢复力矩$\lambda(\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{l})(\boldsymbol{d}\times\boldsymbol{l})$,$\lambda$是$T/T_c$的函数.此力矩在NMR实验中将引起共振频率上的漂移,而不再是γB_0了.

频率漂移的大小可从Leggett的$\boldsymbol{S}$和$\boldsymbol{d}$的运动方程导出.其方程为

$$\dot{\boldsymbol{S}}=\gamma\boldsymbol{S}\times\boldsymbol{B}+\lambda(\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{l})(\boldsymbol{d}\times\boldsymbol{l}), \tag{2.18}$$

$$\dot{\boldsymbol{d}}=\gamma\boldsymbol{d}\times\boldsymbol{B}_{\text{eff}}=\gamma\boldsymbol{d}\times(\boldsymbol{B}-\mu_0\gamma\boldsymbol{S}/\chi). \tag{2.19}$$

式中,χ为磁化率.(2.18)式中的第一项为一个磁矩在外磁场中受到的力矩,而第二项是使$\boldsymbol{l}$和$\boldsymbol{d}$趋向平行的力矩.(2.19)式表示$\boldsymbol{d}$的进动不是绕着$\boldsymbol{B}$而是绕着有效场$\boldsymbol{B}_{\text{eff}}$.$\boldsymbol{B}_{\text{eff}}$由$\boldsymbol{B}$和$\boldsymbol{S}$的进动产生的场矢量相加而得.解(2.18)式和(2.19)式两个方程可得$\boldsymbol{S}(t)$和$\boldsymbol{d}(t)$.对2.4节中叙述的横向共振而言,$\boldsymbol{S}$开始时平行于外场$\boldsymbol{B}_0$,然后在垂直于$\boldsymbol{B}_0$的方向上加一个附加的小磁场,测量的横向共振频率,对小的倾斜角情况,Leggett方程预言为

$$\omega_{\perp}^2=(\gamma B_0)^2+\gamma^2\mu_0\lambda/\chi.$$

若令$\Omega_{\text{A}}=\gamma(\mu_0\lambda/\chi)^{\frac{1}{2}}$,则上式就是实验上得到的公式.在上述运动中$\boldsymbol{S}$矢量和$\boldsymbol{d}$矢量倾斜的轨道由图2.33(a)给出.图2.33(b)和(c)则是最初的倾斜角比较大的

情况,分别为90°和170°.

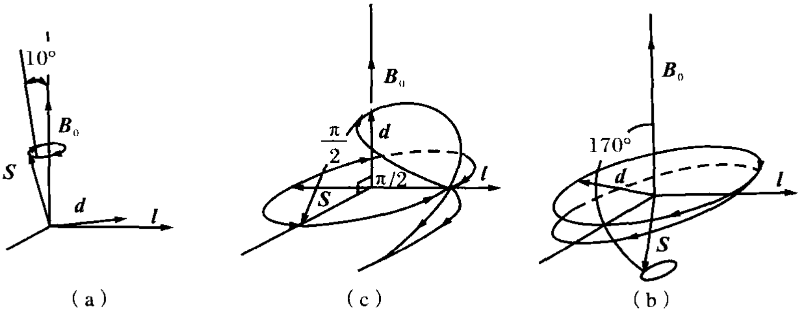


图2.33 在^{3}HeA中当S被倾斜不同角度情况下,矢量S和d随后的运动情况

(a) 10°;(b) 90°;(c) 170°. $\boldsymbol{d}$矢量走的轨迹为8字形,在$\boldsymbol{S}$的每一进动循环中$\boldsymbol{d}$通过$\boldsymbol{l}$轴两次

Leggett方程也预言了纵向共振.这表示在图2.34中,开始$\boldsymbol{S}/\!/\boldsymbol{B}_0$,然后加一个小的外加磁场$\Delta\boldsymbol{B}/\!/\boldsymbol{B}_0$,$\Delta\boldsymbol{B}$并不产生$\boldsymbol{S}$的倾斜,但使$\boldsymbol{d}$偏离$\boldsymbol{l}$,然后在垂直于$\boldsymbol{B}_0$的平面内绕$\boldsymbol{l}$振荡.这个振荡就称纵向共振.Leggett方程预言,$\boldsymbol{S}$的方向不变,但大小发生变化,即

$$\Delta S_z = (\chi/\mu_0\gamma)\Delta B(1-\cos\Omega_A t).$$

其中,Ω_A值与横向共振中的Ω_A相同.

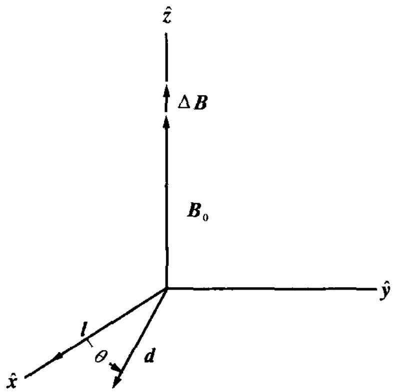


图2.34 纵向核磁共振中l和d的相对取向

^{3}HeB相的纵向共振总是大于^{3}HeA相,理论预言其频率为

$$\frac{\Omega_B^2(T)}{\Omega_A^2(T)} = \frac{5\chi_B}{2\chi_A}. \tag{2.20}$$

这已被实验所证实.(2.20)式的重要性还在于只有$L=1$的配对才产生$\frac{5}{2}$的值.这是三重态配对($S=1,L=1$)的一个重要依据.

在实验上未观察到^{3}HeA$_1$相中有纵向共振.这从理论上易解释.实际上纵向共振模式具有在两种自旋占据之间的隧穿特征,而在A$_1$相中只有$|\uparrow\uparrow\rangle$的超流分量.此种模式无法存在.

2.6.5 各向异性的超流密度

理论上计算 ρ_n 和 ρ_s 依据二流体模型求运动液体的动量得出 ρ_n 或 ρ_s($\rho_s=\rho-\rho_n$),这和液体^{4}He 中计算一样.但在液体^{3}He 中 ρ_n 和 ρ_s 是张量,与方向有关,是各向异性超流体.Leggett 计算的公式为

$$\hat{\rho}_n=\frac{Nm^*\hat{Y}(T)}{1+\frac{1}{3}F_1\hat{Y}(T)}.$$

这里,m^* 是有效质量,且 $m^*/m=1+\frac{1}{3}F_1$,N 是单位体积液体^{3}He 中的原子总数,$\hat{Y}(T)$是普遍的 Yosida 函数(矩阵形式),即

$$Y_{ij}(T)=3\int\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}k_i\cdot k_j\int_0^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon_k\frac{\beta}{2}\mathrm{sech}^2\frac{\beta E_k}{2},$$

$$T_r\hat{Y}(T)=3Y(T).$$

对 BW 态,因 $E_k=[\varepsilon_k^2+|\Delta(\boldsymbol{k})|^2]^{\frac{1}{2}}$中,$|\Delta(\boldsymbol{k})|^2=\Delta^2$,是各向同性的,所以

$$Y_{ij}(T)=Y(T)\delta_{ij},$$

得

$$\rho_n^{\mathrm{BW}}=\frac{\left(1+\frac{1}{3}F_1\right)mN\cdot Y(T)}{1+\frac{1}{3}F_1Y(T)}.$$

此式就是 2.4 节中的公式(2.14)式.图 2.27 的实验结果与此式是符合的.

对 ABM 态我们仅给出 T_c 附近的表达式

$$\left[\frac{\hat{\rho}_s}{\rho}\right]_{ij}=\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)\right]\left(1+\frac{1}{3}F_1\right)^{-1}\int\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}3k_i\cdot k_j\,|f(\boldsymbol{k})|^2.$$

这里,$|f(\boldsymbol{k})|^2=|\Delta(\boldsymbol{k})|^2/\Delta^2$,估计上式中的积分可得

$$\hat{\rho}_s\propto\begin{bmatrix}6/5&0&0\\0&6/5&0\\0&0&3/5\end{bmatrix}.$$

由此可见,当 $T\to T_c$ 流动方向垂直于 $\boldsymbol{l}$ 时的本征值是平行于 $\boldsymbol{l}$ 的两倍.而实验上测出的 A 相的 ρ_s/ρ 的确是各向异性的.定量比较有一些困难,因涉及下节要讲的"织构"问题.

另外还有一个重要结果,在多临界点假定 A 相和 B 相的能隙相等,可得 $\rho_{s\perp}^{A}=\frac{6}{5}\rho_s^{B}$.

2.6.6　粘滞系数

由于 A 相涉及织构问题，η_n 的测量比较复杂. 这里仅讨论 B 相的 η_n. 理论是由 Ono 等[96]给出的，与实验的比较由 Carless 等[96]作了评论.

Ono 等用变分法求出准粒子的 Boltzmann 方程的解. 切变粘滞系数由下列公式给出

$$\eta(T)=\frac{1}{5}np_F v_F Y_2 \tau_\eta.$$

式中，n 是粒子数密度，p_F 是 Fermi 动量，v_F 是 Fermi 速度，且 $v_F=p_F/m^*$. Y_2 是普遍的二次 Yosida 函数. τ_η 是粘滞弛豫时间. τ_η 在此理论中与各种散射幅值的角平均相关，能够用 Landau 参数表示出来.

理论使用四个 Landau 参数的实验测量值，即 $F_0=42.53, F_1=8.106, F_2=-1$；$G_0=-3.24$，并把 G_1 和 G_2 作为自由参数拟合正常态的 η, K(热传导系数)和 D(自扩散系数)，得出 $G_1=-2.68$ 和 $G_2=-5.23$(从^{3}HeB 的集体模式声测量得到的 $G_2=-6.4$). 然后把此六个 Landau 参数值代入 η 的表达式，给出的理论曲线如图 2.29 中的实线所示.

从理论和实验的比较可看出，在 $T/T_c=0.6\sim1$ 之间理论与实验符合得相当好，但当 $T/T_c<0.6$，实验值向下偏离.

后来有人指出，实验值偏离理论的矛盾，必须进一步考虑出现在粘滞计的运动表面处的碰撞过程细节才能解决. 它与大块液体中的粘滞系数将有所不同，以某种方式依赖于粘滞计的具体设计. 从实验数据中我们也可看到，用不同方法测出的数据偏离程度也不一样.

2.6.7　超流^{3}HeA$_1$ 相

理论上给出在有磁场存在的情况下，正常相和^{3}HeA 相的转变曲线将劈裂成两条，出现超流^{3}HeA$_1$ 相. A$_1$ 相是 $S_z=+1$ 的配对，Cooper 对中两个^{3}He 原子的核自旋互相平行且在外场方向，开始时到底是$|\uparrow\uparrow\rangle$态还是$|\downarrow\downarrow\rangle$态有争论，Ruel 等[101]的实验证实了是 $S_z=+1$ 的配对.

实验原理采用了理论上导出的 A$_1$ 相超流分量的线性化运动方程

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}_s}{\partial t}=-\left[\nabla\mu+M_s\left(\frac{\hbar}{2m}\right)\nabla\omega\right].$$

式中，$\boldsymbol{v}_s$ 是超流分量的速度，μ 是化学势，m 是^{3}He 原子质量. 当外加磁场 H 平行于库柏对的磁矩方向时 $M_s=-1$；反平行时 $M_s=+1$. 驱动力由 $\omega=\gamma(\gamma S/\chi-H)$

产生，其中，γ 为旋磁比，χ 为磁化率，S 是每单位体积的总自旋.

实验装置示意图表示在图 2.35(a)中.5 个超漏通道(ϕ50 μm)连接两个充满 $^3HeA_1$ 相的液体，一个均匀的恒定外加磁场 H 加在 $+z$ 方向.中间有一个柔性膜(厚 5 μm，ϕ 8.5 mm)，上面镀银.D 的下面是一块固定板，也镀上银构成一电容器.D 上面的体积为 0.029 cm^3.三个出口孔(ϕ 0.7 mm)连到下面用于制冷的 CMN.假如在正 z 方向突然加一个正的磁场梯度.按照上面的运动方程，若 $M_s=-1$，超流分量沿 $+z$ 方向加速，稳态时磁场梯度将被压力梯度平衡，导致一个磁喷泉效应

$$\Delta p = M_s \frac{\gamma\hbar}{2m}\Delta H.$$

如果按图 2.35(b)中在 $t=0$ 时，在正 z 方向加一个 5.5 mT · cm^{-1}的磁场梯度，电容的变化是负值，说明在 D 和超漏底部之间的体积内压强减小，跨过 S 感应的压强的梯度为正.这表明是超流分量向 $+z$ 方向加速，即 $M_s=-1$.过 5 秒钟梯度场退掉，Δc 为正.从此实验得出结论：A_1 相中 Cooper 对的磁矩在外加磁场的方向，因而证实了 $S_z=+1$ 的配对.

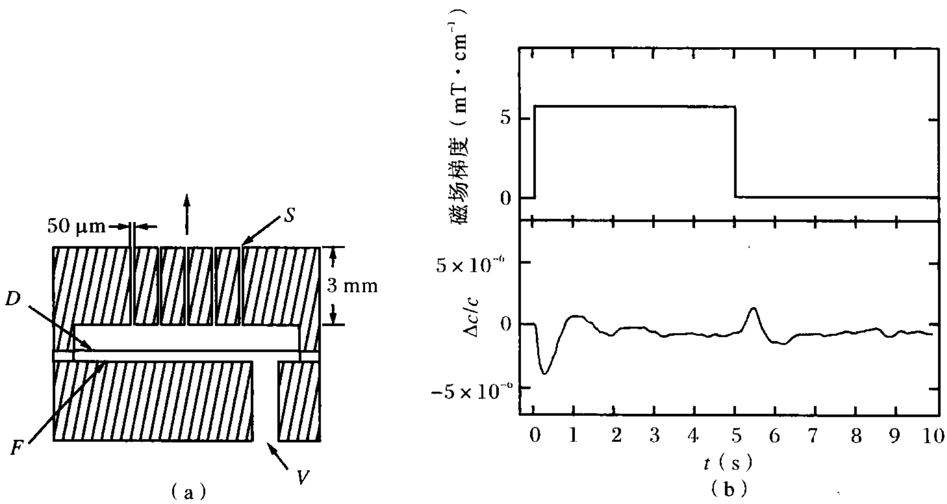


图 2.35

(a)差分压强探测器；(b)所加的磁场梯度(上图)和探测器上的响应(下图)

2.6.8 声的传播

超流^{4}He 中可传播一声(普通压力波)、二声(温度波)、三声(表面波)和四声

(在毛细管和多孔材料中传播的声波,孔的尺寸小于粘滞穿透深度 $\lambda = (\eta/\omega\rho_n)^{\frac{1}{2}}$).在超流^{3}He中理论计算表明以上四种声波均可存在.一声在液体^{3}He中当温度足够低时将转成无碰撞的零声.

二声在^{3}HeA相和^{3}HeB相中的传播因速度很小 $c_2^2=\rho_s TS^2/\rho_n c\approx 1\ \mathrm{cm^2\cdot s^{-2}}$,且衰减很大,$\alpha_2\approx 10^5\ \mathrm{cm^{-1}}$($\omega\approx 1$ kHz 情况下),所以实验上很难观察到.不过在^{3}HeA$_1$相却可传播自旋波二声.因它的超流分量由自旋平行于外场的那些粒子组成,而正常分量有反方向趋向的自旋,这样二声就简单地变成磁化强度的振荡.它的传播速度 c_2 从理论计算得到为

$$c_2^2=(\rho_\perp^s\rho/\rho_\perp^n\chi)(\gamma\hbar/2m)^2$$
$$\approx 1(\mathrm{cm^2\cdot s^{-2}})\cdot 10^2(1-T/T_{c1}),$$

式中,χ 为磁化率,γ 为旋磁比,实验测量与上述理论公式符合得很好,而且发现当转变至A相时($T=T_{c2}$),声讯号就消失了.正如上面所述.此实验也证明了 A$_1$ 相中的超流分量的磁化强度平行于外场,即 $S_z=+1$ 的配对.

四声在^{3}HeA相和^{3}HeB相的传播是由 Kojima 等首先观察到的,其后是 Yanov 等[102].因 $c_4=c_1(\rho_s/\rho)^{\frac{1}{2}}$,从 c_4 导出 ρ_s/ρ.由 Yanov 等给出的实验结果表示在图2.36中.在 T_c 附近,$\rho_s/\rho\propto(1-T/T_c)$,和实验符合,图中直线稍有些弯曲.

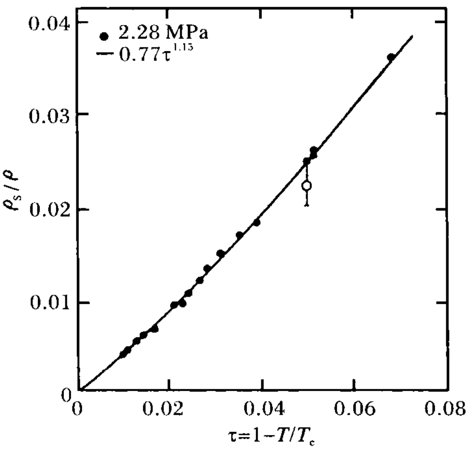


图 2.36 从四声测量的 ρ_s/ρ 与温度 $(1-T/T_c)$ 的关系

超声实验做的比较多,我们给出一些主要特征,在图2.37(a)中给出从 T_c 以

上的一声转变到 T_A(^{3}HeA 相)的零声的实验测量值. A 相转变处的放大图在 2.37(b)中给出. 在 A 转变以下存在一个强的衰减峰,这个反常的衰减峰在 B 相中也存在,见图 2.38. 这是零声在 A 相和 B 相中传播实验上发现的一个主要特征. 理论解释由 Wolfle[103] 等人给出. 他们认为在转变温度附近的衰减峰是由零声量子破坏了库柏对引起的. 首先假设能隙 $2\Delta(T)$ 是各向同性(B 相)的,在 T_c 附近,能隙很小,当温度下降时能隙大小将增加. 另外在 T_c 以下一点温度处,Cooper 对的数目很少,温度低时 Cooper 对的数目将大得多. 现在我们用 $\hbar\omega_0$ 的零声量子来激发液体,由于临近 T_c 处的能隙很小,Cooper 对将被零声量子打破. 但因数目少吸收的零声量子不多. 但当温度降低时,有序参数增加,提供了更多的 Cooper 对,因而衰减将随温度下降而增加. 当温度再进一步降低时,能隙能量将大于 $\hbar\omega_0$,零声量子就不再能破坏 Cooper 对了,所以衰减就迅速减小,正如图 2.38 中^{3}HeB 的情况.

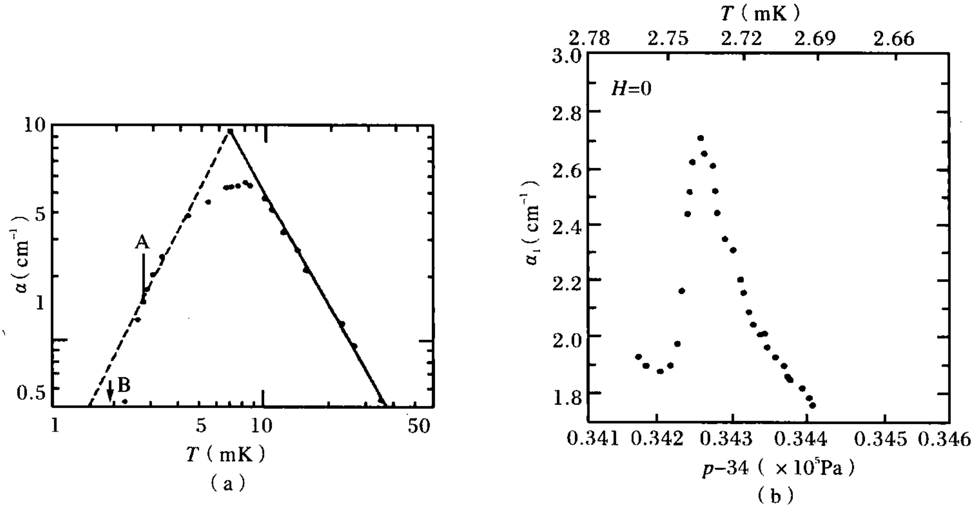


图 2.37

(a)液体^{3}He 中的一声衰减系数,图中 A 和 B 分别表示转变到 A 相和 B 相;(b)A 相转变处的放大,出现反常衰减峰

在^{3}HeA 相中由于能隙是各向异性的,在 l 的正负方向上能隙为零. 所以就是当 $\hbar\omega_0 < \overline{2\Delta(T)}$ 时,对被零声量子破坏的衰减直至很低温度也能发生,引起一个低温的衰减尾巴,这在实验上也观察到了.

除了 Cooper 对的破坏引起零声衰减外,还存在另一个机制引起零声衰减. 这就是零声波激发的集体振荡模式. 如果在某一温度满足以下条件

$$\hbar\omega = 2\sqrt{\frac{3}{5}}\Delta(T),$$

则可在声衰减上引起一个 δ 函数的峰. 但上式中的能量小于库柏对破坏的能量 $\hbar\omega = 2\Delta(T)$. 后来理论计算又表明它是由于集体模式振荡的阻尼引起的,这样会使 δ 函数的峰加宽,而且简单地与准粒子弛豫时间 τ 相关.

另外理论还预言声速也将受到上述两个机制的影响而减小,这在图 2.38 中也已给出.

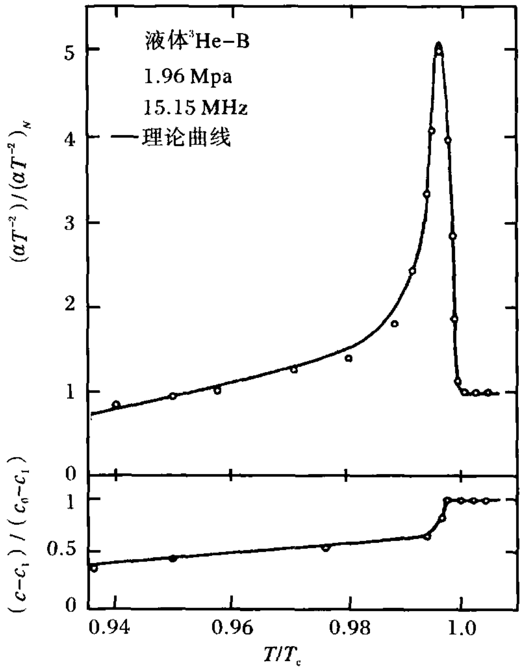


图 2.38 超流 B 相中的反常衰减峰

下图为零声的声速,T_c 以下有一下降

下面我们再具体看一下^{3}HeA 相和^{3}HeB 相的集体模式. 如果我们在实验中使用的零声频率不是很高,以致破坏 Cooper 对,即$\frac{1}{\tau} \ll \omega \ll \frac{2\Delta}{\hbar}$,则我们可以研究对的激发,Cooper 对被激发到对的基态上面但又没有被拆开.

在超流 ^{3}HeA 中存在三种集体振动模式,正常的 flapping, clapping 和

flapping. 它们是由矢量 $\boldsymbol{l}$ 和 $\boldsymbol{d}$ 的相对运动引起的. 这三种集体模式无法用满意的物理图像表达, 因 $\boldsymbol{d}$ 的分量必须用复数表述. $\boldsymbol{d}$ 要看成二个矢量再加上 $\boldsymbol{l}$ 形成互相垂直的三脚架. 我们可以形象地说明它们的振动方式. 用人的背看做矢量 $\boldsymbol{l}$, 用两只手臂看成是 $\boldsymbol{d}$ 的两个矢量. 人站直, 两臂平举且互相垂直. "clapping"表示两臂在水平面内相对振动, "flapping"表示两臂同相上下振动. 正常 flapping 的共振频率为 $\hbar\omega/2\Delta(T)=(4/5)^{\frac{1}{2}}(T/T_c)$; clapping 为 1.23; 超 flapping 为 1.56($T\to0$), 2($T\to T_c$). 这些集体模式在实验上也看到了.

在超流 ^{3}HeB 中同样也存在集体振动模式, 它们可用总角动量量子数 J, J_z 和符号 i(虚部)或 r(实部)来表征. 零声本身用{0,0,i}表达. Ketterson 等[104]列出了 12 种模式($J=0,1,2$), 其中与零声耦合较强的一种称为"squashing"模式{2,0,i}, 给出的衰减峰在图 2.39 中表示. 左边的小峰是由弱耦合的"实 squashing"模式引起的({2,0,r}). 右边的峰属于 Cooper 对破坏的衰减峰.

假如垂直于声传播方向加一个磁场, 则由于 Zeeman 型的效应使"Asquashing"衰减峰劈裂成五个分量, 这表示在图 2.40 中. 证明 $J=2$ 的态存在, 与 $S=1$ 和 $L=1$ 的 p 波配对是一致的.

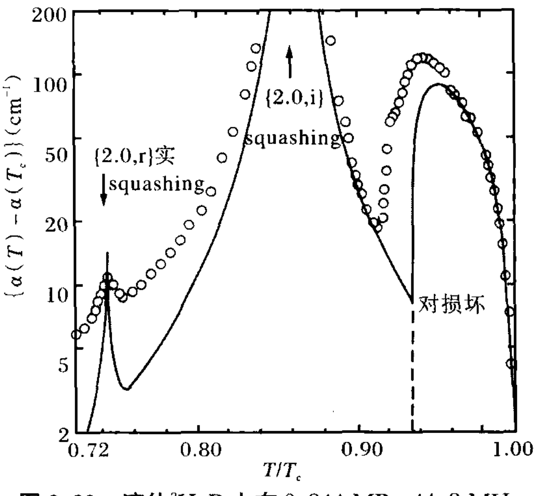


图 2.39 液体 ^{3}HeB 中在 0.244 MPa, 44.2 MHz 的纵向声波的衰减与温度的关系

实线为理论曲线

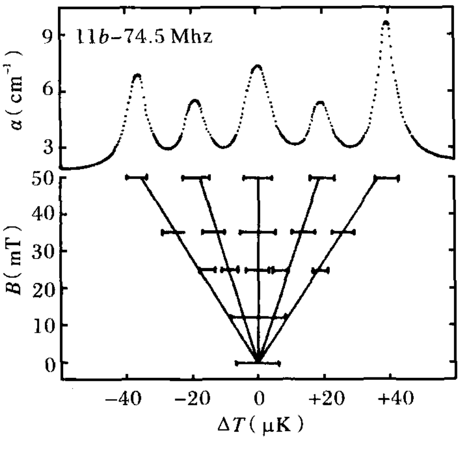


图 2.40 在横向磁场下液体 ^{3}HeB 中"实 squashing"模式的线性劈裂

2.7 ^{3}HeA 相中的织构

超流^{3}He 中存在“织构”(texture)是 de Gennes 首先提出来的[105]. 他把超流^{3}He 中的畸变性质与液晶类比,有许多类似特征,它们的性质随位置的改变均是慢变化. 在向列型液晶中,由一个指向矢量 $\boldsymbol{n}$ 表征,$\boldsymbol{n}$ 的方向在液晶中是光滑地变化的. 与此矢量场相联系的有三项自由能,使 $\boldsymbol{n}$ 从一个简单的均匀矢量场转到三类不同的几何畸变. 这种畸变的存在使液体有一个宏观结构,称谓织构. 在这里边界起着重要的作用,边界条件强加于 $\boldsymbol{n}$,使它在器壁处要有一个特殊取向.

在超流^{3}He 中畸变自由能是一个张量场的函数. 在超流^{3}HeA 相中有一个各向异性能隙轴 $\boldsymbol{l}$ 定义的方向;在^{3}HeB 相中有一个旋转轴 $\boldsymbol{N}$ 矢量起着定义各向异性方向的作用. 但是^{3}HeB 的能隙是各向同性的,空间上的变化仅在磁行为中出现. 在核磁共振实验中才能看到. 在^{3}HeA 相则不然,各向异性轴 $\boldsymbol{l}$ 的取向直接与轨道变量相关的性质有关,诸如超流密度和声的衰减. 所以我们在本节中仅涉及^{3}HeA 相中的织构问题. 有关^{3}HeB 相中 NMR 实验出现的若干与织构有关的性质可参阅文献[83].

现在我们考虑^{3}HeA 相上的边界效应,理论上已作了严格的计算. 为了看清形成织构的图像,这里采用形象化描述. 一个 Cooper 对可以想象成二个^{3}He 原子互相绕着对方旋转,它的轨道角动量为 $l\hbar$. 在经典图像中当 S 垂直于 L,偶极能量最小,这和^{3}HeA 中的情况相同,所以 $F_{\mathrm{D}}\approx-(\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{l})^2$,这里,$\boldsymbol{d}$ 对应于零自旋投影的方向. 由于 Cooper 对中两个粒子互相绕对方旋转,这意味着 $\boldsymbol{l}$ 趋向于垂直边界,这样可防止组成对的原子与壁碰撞. 我们可以把这个边界条件看成是对那些 $\boldsymbol{l}$ 平行于边界的 Cooper 对的幅值在邻近边界要减小.

除了 $\boldsymbol{l}$ 要垂直边界外,加上磁场或电场及流动等的自由能项,后者也与 $\boldsymbol{l}$ 矢量的取向相关,这些能量的竞争使有序度参数产生变化的花样,因而导致超流体的织构.

理论上计算了一个模型织构的情况. 假如有二个半无限大平板,板间距为 t. 外加磁场垂直于平板,如图 2.41 所示,计算表明存在三个稳定的范围或者叫相. 相边界与外加磁场 $\boldsymbol{H}$ 有关,也与 t 有关. 假如 $\boldsymbol{H}$ 高,t 小即图中左边较上面的范围. 这时 $\boldsymbol{d}$ 的方向主要由外场决定(Zeeman 能量),$\boldsymbol{l}$ 的取向垂直于壁,这在图中已标

出;如果 H 小,对应图中下面窄长条,这时 $\boldsymbol{l}$ 的取向是均匀的,由器壁固定其方向.由于磁场足够弱,$\boldsymbol{d}$ 由于偶极相互作用被迫平行于 $\boldsymbol{l}$,这在图中也已标出;剩下的右上区域类似于大块液体中的行为,即 $\boldsymbol{d} /\!/ \boldsymbol{l} \perp \boldsymbol{H}$.

理论上也讨论了外加一个电场 $\boldsymbol{E}$ 使大块超流^{3}He 取向的可能性.一个电场将在每一个氦原子上感应一个小的原子偶极矩,且平行于 $\boldsymbol{E}$.计算在电场中自由能的变化类似于在磁场中计算磁偶极的情况.^{3}HeA 相的公式为

$$F_{el}^{\mathrm{ABM}} = \left(\frac{4\alpha^2 E^2}{\mu^2}\right) g_{\mathrm{D}}(T) \cdot \frac{1}{5}(\boldsymbol{l} \cdot \boldsymbol{E})^2.$$

如果电场的量级为 $4\times10^4\ \mathrm{V\cdot cm^{-1}}$,则上式中的因子$\frac{4\alpha^2 E^2}{\mu^2}\approx1$,这相应于磁偶极的贡献($F_{\mathrm{D}}\propto g_{\mathrm{D}}(T)(\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{d})^2$),因此矢量 $\boldsymbol{l}$ 垂直于$\boldsymbol{E}$ 和$\boldsymbol{H}$,所以在 $\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{H}$ 情况下应可以决定 $\boldsymbol{l}$ 的方向.

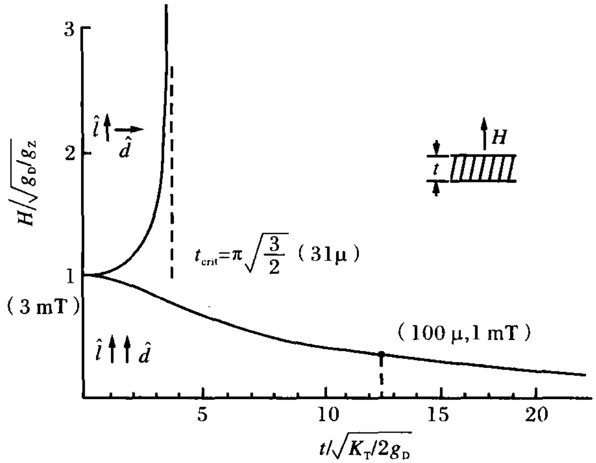


图 2.41　理论计算的 A 相织构图

两个平行板之间距为 t,磁场 H 垂直板平面

在表 2.2 中列出了各种取向的自由能,对 $T\rightarrow T_{\mathrm{c}}$ 的 Ginzburg-Landau 范围,各种取向效应可以作比较.

下面我们从织构的角度分析 2.4 节中的图 2.28,用Andronikashvili方法测量^{3}HeA 中的 ρ_s/ρ,它对很小的外加磁场($H=29$ mT)非常敏感,给出不同的数值.

表 2.2 ^{3}HeA 相中的自由能表达式(T_c 附近)

能 量	择优排列	T_c 附近的能量除以 $(1-T/T_c)$, μJ · cm^{-3}	相当于磁偶极能量大小的场值
磁偶极	$\boldsymbol{d} \parallel \boldsymbol{l}$	$-6\times10^{-5}(\hat{\boldsymbol{d}}\cdot\hat{\boldsymbol{l}})^2$	
电偶极	$\boldsymbol{l} \perp \boldsymbol{E}$	$+2\times10^{-13}(\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{E}})^2$	16 kV · cm^{-1}
磁化率各向异性	$\boldsymbol{d} \parallel \boldsymbol{B}$	$+5\times10^{-8}(\hat{\boldsymbol{d}}\cdot\hat{\boldsymbol{B}})^2$	3.5 mT
流动	$\boldsymbol{l} \parallel \boldsymbol{v}_s$	$-1\times10^{-3}(\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{v}}_s)^2$	0.25 cm · s^{-1}
器壁	$\boldsymbol{l} \perp \boldsymbol{N}$	$-3\times10^{+1}(\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{N}})$	(小角度)

测量装置表示在图 2.42 中,液体^{3}HeA 放在一个平的盘型腔中,它能绕中心轴旋转式地振动.腔的垂直方向尺寸小于粘滞穿透深度,^{3}HeA 的正常成分被腔的运动表面锁住,这样正常成分(密度 ρ_n)将贡献于转动惯量,改变机械共振的条件就可测出 ρ_s.实验中研究了两种织构.第一种情况外加磁场 $\boldsymbol{B}_\parallel$ 垂直于旋转轴,即平行于腔表面.这时 $\boldsymbol{d}$ 要垂直于 $\boldsymbol{B}_\parallel$,平行于 $\boldsymbol{l}$;而 $\boldsymbol{l}$ 要垂直于器壁,平行于 $\boldsymbol{d}$.因而两个矢量被一个简单的织构所满足,即 $\boldsymbol{l}$ 和 $\boldsymbol{d}$ 都平行于轴方向.第二种情况外加磁场 $\boldsymbol{B}_\perp$ 平行于轴,即垂直于腔表面.这时的织构就与上不同,且较复杂.在器壁处(上、下表面)$\boldsymbol{l}$ 还是要平行于轴,但 $\boldsymbol{d}$ 宁愿垂直于 $\boldsymbol{B}_\perp$,即垂直于轴.这样 $\boldsymbol{d}$ 或者 $\boldsymbol{l}$ 不可能是直的了.这种情况对总自由能的贡献包括磁偶极相互作用、$\boldsymbol{d}$ 和 $\boldsymbol{B}_\perp$ 之间的相互作用和 $\boldsymbol{d}$ 与 $\boldsymbol{l}$ 的弯曲引起的自由能项.由此 $\rho_{n\perp}$ 和 $\rho_{n\parallel}$ 就不同了,正如图 2.28 中给出的那样.

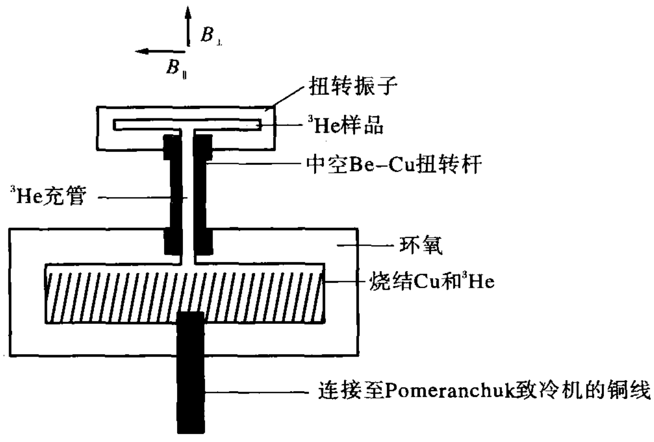


图 2.42 测量液体^{3}HeA 的 ρ_s/ρ 所用的扭摆

下面我们再看一个织构的例子. 磁偶极相互作用($\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{l})^2$ 将引起磁性质上的各向异性,在 NMR 实验上也可观察^{3}HeA 相的织构.

实验上观察表面对有序参数取向的作用(见图 2.43). 表面与磁场的关系表示在图 2.43 的右上方(图中给出的是 $\boldsymbol{H}_0\perp$表面). 如果 $\boldsymbol{H}_0\parallel$表面,情况比较简单, $\boldsymbol{d}\parallel\boldsymbol{l}\perp\boldsymbol{H}$;有趣的情况是当外加磁场足够强并垂直于表面时,出现磁偶极相互作用与表面相互作用之间的竞争. 磁偶极能量要求 $\boldsymbol{d}\parallel\boldsymbol{l}$;但表面的作用又要使 $\boldsymbol{d}$ 垂直于 $\boldsymbol{l}$ 和 $\boldsymbol{H}$. 这样横向共振频率将漂移至一个新的位置. 要求磁场的临界值大小约 5 mT.

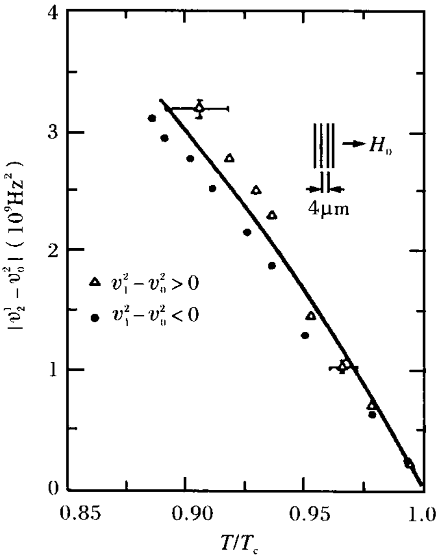


图 2.43　当磁场垂直于表面时出现 A 相频率的负漂移

理论上的计算给出在上述情况下的横向频率为:$\omega^2=(\gamma H_0)^2-\Omega_A^2\cos2\alpha$,其中 α 为 $\boldsymbol{H}$ 和 $\boldsymbol{l}$ 之间的夹角. 当 $\alpha=\frac{\pi}{2}$ 时,上式就变成大块液体中的值,为正漂移;$\boldsymbol{H}$ 垂直于表面,出现负漂移.

实验测量肯定了理论预言,其结果表示在图 2.43 中. 其中(•)表示负的漂移,是当 H_0 垂直于表面(由 500 个平行的薄膜组成)时测得的. 而(△)表示大块液体中的正漂移. 实线是另一个实验测得的大块液体中的值.

2.8　超流^{3}He 中的涡线

我们在第一章中讨论了超流^{4}He 中的涡线,它的超流速度的环流是量子化的

$$\oint \boldsymbol{v}_s \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r} = N \cdot \frac{\hbar}{m_4}.$$

N 是一个整数.在^{4}HeⅡ中只有 $N=1$ 的涡线是稳定的.在平衡情况下涡线的面密度可从超流速度的环流与正常流速度 $\boldsymbol{v}_n=\boldsymbol{\Omega}\times\boldsymbol{r}$ 的环流相等的条件求得

$$n=\frac{2m_4\Omega}{\hbar}.$$

这里,Ω 是转动角速度,n 是面密度,即单位面积中有 n 根涡线,不考虑容器的有限尺寸,涡线形成六角格子,在一个原胞中有一个环流量子.结构对称性为 $P6/mm'm'$,这里"$'$"表示时间反演.

1957 年 Abrikosov 指出在超导金属中也会出现涡线.Ⅱ类超导体在磁场中进入混合态,磁场以磁通线的形式穿透进金属.和^{4}He 的主要区别是"液体"由电子形成,因而环流量子化由磁通量子化 $\Phi=N\cdot\dfrac{h}{2e}$代替.在理想情况下忽略晶格的效应,则整个的结构及对称性与^{4}HeⅡ中一样,是六角格子,$P6/mm'm'$.在实际的各向异性金属中存在多种结构和对称性.

1972 年发现了^{3}He 的超流相,开始认为^{3}HeB 是各向同性的,涡线应与^{4}HeⅡ类似.但在 1982 年从实验上发现存在两种不同的涡旋类型.一种涡旋的芯是 A 相,另一类称为双芯涡旋,芯被劈裂成二根线.另外还存在自旋-质量涡旋,但只是亚稳态.上面两类涡旋的性质列在表 2.3 中.

超流^{3}HeA 相是各向异性超流体.涡旋的种类更多.在表 2.3 中列出了五种.对表 2.3 作一些简单说明.表中列出的是大块超流体和超导体中存在的平衡涡旋结构.在超流^{3}He 中在很高旋转速度、在多孔介质中出现的涡旋类型并未包括.很著名的在 B 相中出现的自旋-质量涡旋也未列入,因仅是以亚稳态出现.表中 N 代表的数字是围绕一个原胞的环流量子数,单位为 h/m_4 或 $h/2m_3$,而磁通量子单位为 $h/2e$.量子数 ν_d 代表^{3}HeA 相中单位矢量 $\boldsymbol{d}$ 在一个原胞之间扫描多少次单位球.理论一列表示发现的年代,实验列是实验上发现的年代及首肯的年代.其中涡

旋皮(vortex sheet)是1994年从实验和理论上最终肯定的.

表 2.3　在大块超流体和超导体中出现的周期性平衡涡旋结构

材　料	涡旋名称	二维布喇菲格子	空间群	N	ν_d	理　论	实　验
^{4}He-Ⅱ	涡线	六角	$P6/mm'm'$	1	—	1949～1955	1950～1979
超导金属	磁通线	几种	几种	1	—	1957	1936～1966
^{3}HeB	A相芯涡旋	六角	$P6m'm$	1	—	1983	1982
	双芯涡旋	中心长方	$Cm'm'2$	1	—	1986	1982
^{3}HeA	锁定涡旋1(LV1)	正方	$P4/nb'm'$	4	2	1978	1990
	连续未锁定涡旋(CUV)	中心长方	$C2'$	2	0	1983	1982
	单涡旋(SV)	中心长方	Cm'	1	—	1983	1987～1995
	锁定涡旋2(LV2)	中心长方	$C2'$	2	1	1985	—
	涡旋皮(VS)	原胞长方	$Pb'a'n$	4	0	1994	1985～1994

2.9　超流^{3}He的约瑟夫逊(Josephson)效应

2.9.1　Josephson效应和超流弱连接

Josephson效应是1962年Brian Josephson在对两块超导体之间夹一薄层绝缘体的物理模型作了理论研究后提出的,得到以下两个基本方程:

$$I = I_c \sin\phi,\ \phi = \phi_2 - \phi_1,$$

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t} = -\frac{\Delta\mu}{\hbar}.$$

其中I_c为通过超导结的最大电流,ϕ_1和ϕ_2是两个超导体波函数的相位,$\Delta\mu$是结

两边的化学势差.

后来发现很多结的型式都能出现 Josephson 效应，尤其是 Dayem 桥，在两个大块超导体之间形成窄的桥（μm 量级），所以量子隧穿不是必要的. 对 Dayem 桥的弱连接判据是至少有一个弱连接的尺寸应是超导相干长度 ξ 的量级. 如铝的 $\xi \sim 150\mu m$，用光刻技术可做出 Dayem 桥.

在两个宏观量子系统之间的弱连接中，能看到 $I = I_c \sin\phi$ 和与之相关的现象，除了超导体外，超流氦与玻色凝聚气体（玻色凝聚质的 Josephson 效应可参阅文献[106b]）是另外这样的系统. 但由于氦原子的质量要比电子的质量大得多，所以不可能会有真正的量子隧道结存在. 但是可以做出类似于 Dayem 桥的弱连接形式. 即两个大块超流样品通过一个小孔的弱连接，但小孔的尺寸应在 ξ 的量级.

超流体的相干长度从平均场理论给出以下公式：

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\alpha}}$$

式中 α 是自由能密度中超流凝聚能项的系数，可从测量比热和超流密度与温度的关系中得到.

对^{4}He 液体，$T_\lambda = 2.17$ K，在远低于 T_λ 的温度，$\xi_4 \sim 0.1$ nm，这样小的孔现在还无法做到. 但当温度非常接近 T_λ 时，ξ_4 将增大，$\xi_4(T) = \xi_4(0)\left(1 - \frac{T}{T_\lambda}\right)^{\frac{2}{3}}$. 最近有实验认为在超流^{4}He 中已看到 $I = I_c \sin\phi$ 的行为，但需要更多确定的实验数据来判断实验是否正确.

在超流^{3}He 中，可以出现两类 Josephson 效应，一类是质量流的 Josephson 效应，另一类是自旋的 Josephson 效应. 由于自旋的相干长度比较长，所以在 1980 年代就由莫斯科的实验室做到了，看到了 $I = I_c \sin\phi$ 的行为. 由于 Cooper 对的非零自旋意味着通过超流，自旋的输运是可能的. 若在一个装置中有两个自旋库，由一个“自旋弱连接”分开，弱连接通道的尺寸应是自旋相干长度的量级：$\xi_s = \frac{C_\perp}{\sqrt{\omega \nabla \omega}}$，$C_\perp$ 是自旋波沿通道的速度，ω 是通道中进动的频率 $\nabla\omega = \gamma Z(\nabla H)$，$\gamma$ 是旋磁比，Z 是在自旋库中从区域壁到通道的距离. 上式表明自旋相干长度是可以被调制的，当它被做到大于通道的特征尺寸时（实验中通道的尺寸为 0.5 mm），自旋 Josephson 现象就出现了.

但是人们更感兴趣是质量流的 Josephson 效应. 超流^{3}He 液体的相干长度为：$\xi_3 = \frac{hv_f}{\pi \cdot \Delta}$，式中 v_f 为费米速度，$\Delta = 1.76kT_c\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}$ 为能隙. 如用液体^{3}He 的参

数代入可得：压强从 3.3 到 0 MPa，$\xi_3(T=0)$从 12 到 65 nm. 由于纳米制造技术的进展，此尺寸的小孔现在可以做出来，尤其在转换温度附近、零压强下，使超流 的 Josephson 效应可以从实验上观察[106a].

但是另一个问题必需同时考虑. 在超导 Josephson 效应中，化学势差由电压产生，测量的是电流. 而在超流^{3}He 中，化学势差由流体压强产生，测量的是质量流. 压强和质量流的微小变化的测量要比电压和电流的测量困难得多. 这就是为什么到 2000 年前后才有漂亮的实验结果做出来.

从理论上估计，通过一个两个方向的尺寸均接近相干长度($\xi\sim100$ nm)的一个小孔的临界质量流大约在 1×10^{-14} kg·s^{-1}. 这样一个质量流要以好的信噪比来探测是很困难的. 现在实验上找到两种弱连接的结构形式，可以得到较大的 Josephson流. 一个是做成狭缝的小孔，它只有一个横向尺寸在 ξ 量级. 用离子刻蚀技术在氮化硅薄膜(Si_3N_4)上做狭缝，标称尺寸为 0.3 μm×5 μm. 另一种是由 Berkeley 发展起来的. 使用 N 个正方形的纳米孔(100 nm×100 nm)的阵列，刻蚀在氮化硅(SiN)薄膜上. 如果一个阵列是量子相干的，则 Josephson 质量流将是 N 倍大.

2.9.2　压强和质量流的测量

为研究超流^{3}He 弱连接，人们需要施加化学势差并测量化学势差和质量流. 由于小孔需在亚微米量级(相干长度量级)，质量流非常小，现已发展了测量质量流和控制化学势差的专门技术.

对一个流体，化学势的变化由下式决定：

$$d\mu=\frac{m\mathrm{d}P}{\rho}-s\mathrm{d}T$$

式中 m 是粒子质量，P 是压强，ρ 是密度，s 是每个粒子的熵，T 是温度. 在超流^{3}He 弱连接的实验中温度变化项可忽略. 所以在两个超流^{3}He 样品之间的化学势差有下式给出：

$$d\mu=\frac{2\mathrm{m}_3\mathrm{d}P}{\rho}$$

上式中的因子 2 是反映^{3}He“粒子”的配对性质. 测量化学势差就是测量压差.

用来控制和测量压差的基本单元是涂了金属膜的柔性膜，见图 2.44. 一个挨近柔性膜的刚性电极可用来对系统加静电压. 柔性膜从平衡状态的小位移在外加压差范围是线性的. 对一个给定电压 V，柔性膜的空间平均的平衡位移 x_{eq} 由它的弹性力和静电压之间的平衡决定：

$$x_{eq}=\frac{1}{2}\,\frac{A\varepsilon V^2}{k\mathrm{d}^2}.$$

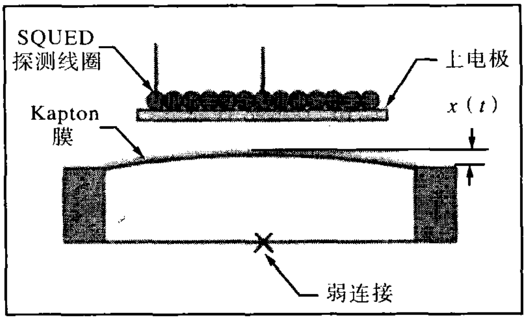


图 2.44　一个使用在超流弱连接中的典型装置

式中 ε 是液体的介电常数，A 是膜的面积，k 是膜的弹性常数，d 是膜与刚性电极之间的间距. 对使用在超流小孔实验中的典型膜为 $A \approx 10^{-4}\ \mathrm{m}^2$，$V \approx 10^2$ V(伏)，$k \approx 3\times10^3\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$，$d \approx 5\times10^{-5}$ m，引起的典型位移在 1 μm 量级. 柔性膜两边的瞬时压差(即小孔两边的瞬时压差)由下式给出：

$$\Delta P(t) = \frac{k}{A}[x(t) - x_{eq}] = \frac{k}{A}\Delta x(t).$$

$\Delta x(t)$是从平衡位置的瞬时位移. 对上面列出的参数，压差的量级为 10 Pa 或更小一些. 实验中把 x_{eq} 设为 0.

一个柔性膜也用来测量质量流. 从图中我们可以看到通过小孔进入的液体会由膜的位移增加内部的体积. 假定液体不可压缩，质量流由下式给出：

$$I = \rho A \dot{x},$$

式中 ρ 是液体的密度. 因为膜的位移产生压强和 $\dot{x}$ 产生质量流，研究通过小孔的流动性质的关键是要使用高灵敏度的位移传感器来监控 $x(t)$. Paik 在 1976 年发明的用于重力波天线的位移测量技术可在超流氦的实验中使用. Paik 传感器由一个超导饼形线圈和一个超导平面组成，当平面相对于饼形线圈移动时，就有一个小的互感变化. 持续电流将俘获在饼形线圈中，而饼形线圈连接到一个超导 dc SQUID 的输入线圈. 一个小的互感变化将引起一个 SQUID 的信号 V_{sq}，它正比于 x.

一个与 $\sin\phi$ 弱连接耦合的柔性膜的运动类似于一个刚性摆的运动. 由于弱连接两边的压差 ΔP 正比于膜的位移，故方程 $\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t} = -\frac{\Delta\mu}{\hbar}$ 变成：

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t} = \dot{\phi} = -\frac{\Delta\mu}{\hbar} = -\frac{2m_3}{\rho\hbar}\frac{k}{A}[x(t) - x_{eq}].$$

对上式再微商：

$$\ddot{\phi} = -\frac{2m_3}{\rho\hbar}\frac{k}{A}x = -\frac{2m_3kI_c}{\hbar\rho^2A^2}\sin\phi = -\omega_p^2\sin\phi$$

上面用了 $I=\rho Ax=I_c\sin\phi$. 上式是量子相位演变的运动方程,忽略了耗散. 这在形式上与刚性摆的运动方程相同,如果 ϕ 代表从垂直方向的角位移,它的小振动频率是 ω_p.

刚性摆有三个特征的运动,这表示在图 2.45(a)～(d). 对小的位移角,$\sin\phi\approx\phi$,ϕ 和 $\dot{\phi}$ 随频率 ω_p 的运动是简单的简谐运动. 对 $\phi<\pi$ 的大的角位移,振子是非线性的,当角幅值趋于 π,频率趋于 0. 如果 ϕ 接近 π,$\ddot{\phi}$趋于 0,$\dot{\phi}$ 在 0 附近保持相对长的时间周期. 对很大的能量,ϕ 会无限制的增加,而 $\dot{\phi}$ 绕非零值振荡,像摆绕悬挂点盘旋. 如果以大的初始能量开始,并有小的耗散,振子的运动将依次通过每一个阶段,以简单的摆模式结束.

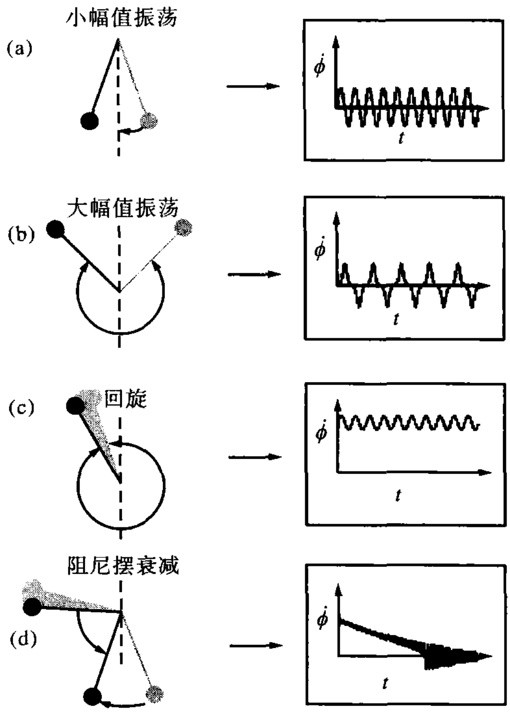


图 2.45　刚性摆的三个特征运动

在用膜-小孔腔的弱连接实验中，重要的动力学变量是量子相位差 ϕ，在初始的大能量输入后(即大的压强差)它也将依次通过三个阶段，等价于刚性摆的动力学. 在腔中可观察的像图2.44那样的膜的位移 $\Delta x(t)$，从上面方程可看到它正比于 ϕ. 为了比较理论和实验，要把注意力放在 $\dot{\phi}$ 的动力学上，在这些动力学的每一个例子中 ϕ 的特征表示在图2.45的右边. 图2.45(d)是当系统有一个大的初始能量和小的阻尼时，ϕ 和 $\dot{\phi}$ 的数字模拟. 以上讨论的摆的回旋运动等价于膜—小孔腔中的 的振动. 小心观察图形，可看到这些振动的频率正比于从平衡位置的平均位移 x.

2.9.3 超流 Josephson 振荡

在超导 Josephson 效应中，当超导结两端加一个恒定电压 V，$I>I_c$ 时，在结区有高频超导正弦电流产生，Josephson 振荡频率为：

$$\omega_J \equiv \frac{\Delta\mu}{\hbar} = \frac{2eV}{\hbar} = 2\pi \cdot 484\ \mathrm{THz} \cdot \mathrm{V}^{-1},$$

对^{3}He，Josephson 频率关系等价于上面的方程，由下式给出：

$$\omega_J \equiv \frac{\Delta\mu}{\hbar} = \frac{2m_3\Delta P}{\rho\hbar}$$

如果有1 Pa的压差加在一个超流弱连接上，将会产生一个振荡的质量流，其幅值为 I_c，频率为187.4 kHz. 由压差引起的 Josephson 振荡相应于图2.45(c)的摆的回旋模式.

通过面积为 σ 的小孔以频率 ω 振荡的质量流将引起一个膜运动的幅值 x_0 由下式给出：

$$x_0 = \frac{j_c\sigma}{\rho A\omega}$$

这里 j_c 是 Josephson 临界流密度(I_c/σ). 理论估计 $j_c \sim 1\ \mathrm{kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}}$，对一个孔径 $\sim\xi_3$ 和频率为100 Hz，将引起一个膜运动的振荡幅值 $\sim 3\times10^{-15}$ m，这是无法探测到的. 但是 N 个纳米孔的相干阵列将把振荡信号放大 N 倍，这样就可以探测到了.

这些 Josephson 振荡已在图2.46所示的实验装置的纳米孔阵列中观察到了. 样品室由一个很短的圆桶型容器组成，顶部和底部安装柔性的 Kapton 膜(一种塑料膜). 两个膜均涂上金属，顶部的膜是超导膜，而底部的膜是正常金属. 电极放在圆桶外面，上下各一个. 这些电极是用来连接外加电压和电容电桥的，为了对样品

室加压差和决定膜的弹性常数. Paik 位移传感器放在顶部膜的上方. 纳米孔阵列做在下面的膜上.

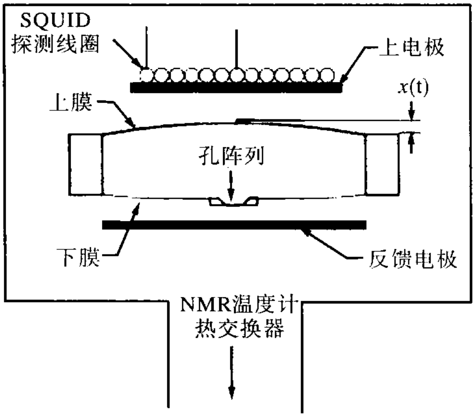


图 2.46 观察 Josephson 振荡的双膜实验腔

实验中使用的阵列是在 50 nm 厚的氮化硅膜上微加工成 100 nm 直径、65×65 个孔. 在一个膜和邻近电极之间加电压. 膜上的拉力将在纳米孔阵列两边产生一个压差 ΔP(因而有一个化学势差),这将导致一个振荡的质量流,频率为:

$$f_J = \frac{2\ m_3 P}{\rho h} = 187.4\ \mathrm{kHz}\cdot\mathrm{Pa}^{-1}$$

为便于探测,压差范围必须选择,以限制预计的 Josephson 频率到足够小的值. 典型的压差在 mPa 范围,而 Josephson 振荡信号在声频范围. 在这些条件下,Josephson 振荡确实观察到了. 事实上第一次探测 Josephson 振荡是用耳机听 SQUID 的电压输出.

当用步进电压后,SQUID 的输出在几秒时间之内当膜弛豫到一个新的平衡位置时显示一个弛豫的瞬时值 $x(t)$. SQUID 的输出信号加到耳机上表明振荡信号在声频范围,而且由于耗散过程当压差衰减时,信号的频率下降.

当记录的 SQUID 信号在每一个小的时间间隔内作傅立叶变换,它显示一个清楚的峰. 因膜的平均位移测量了压差,人们能够画出在每一个时间间隔内快速傅立叶变换(FFT)峰的频率作为在同一时刻阵列两边的压强的函数图. 此结果表示在图 2.47 中.

从几个不同温度测量的数据点都落在一条直线上. 在接近 T_c 的温度,相干长度是长的,FFT 揭示仅有 Josephson 频率,无较高的谐波,与纯的 $\sin\phi$ 电流-相位

关系一致.在较低的温度,能探测到较高的谐波.

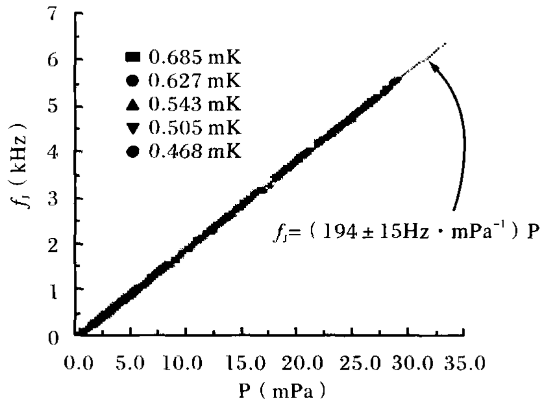


图2.47 膜的振荡频率在不同温度下与压差的关系

dc 压强驱动的单谐波 Josephson 振荡是超流 Josephson 弱连接的最简单和最清楚的显示.

2.9.4 质量流和相位的关系

按照方程 $I = I_c \sin\phi$,$I(\phi)$关系在两个超流库之间的弱连接足够弱时应为正弦型.但对^{3}He的理论详细计算表明,并不总是这样一个简单的结果.因此对^{3}He弱连接决定$I(\phi)$与温度和压强的函数关系是特别有兴趣的.有几个实验做了此方面的工作.下面介绍最近做的实验结果.

其中一个方法是1999年由Berkeley发展起来的,从图2.47中压强和频率的关系,并用压强与SQUID的输出信号V_{sq}成正比的关系,即

$$\Delta P = \beta V_{sq} = \frac{\rho \hbar \omega_J}{2m_3},$$

可从V_{sq}对ω_J的斜率定出β,这提供了测量绝对量子压强的标准,如同电压标准的定义一样.化学势差就可正确测量.再利用下式:

$$\phi(t) = \phi_0 - \frac{1}{\hbar}\int_0^t (\mu_2 - \mu_1)\mathrm{d}t' = \phi_0 - \frac{1}{\hbar}\int_0^t \frac{2m_3}{\rho}\Delta P \mathrm{d}t' = \phi_0 - \frac{2m_3\beta}{\rho\hbar}\int_0^t V_{sq}(t')\mathrm{d}t'$$

就可连续测量$\phi(t)$.观察到的$x(t)$类似于刚性摆的$\dot{\phi}$.如果膜处在远离平衡(在挨着的电极上加电压),然后释放,则$x(t)$将向平衡弛豫,以一个类似于图2.45(d)中所示的那样,有一个瞬时行为的特征.当膜达到它的平衡位置时,在阵列中的流

体惯性使它冲过去，然后绕平衡位置振荡．一个典型的瞬时振荡表示在图 2.48 中．这个与图 2.45(c)中的小阻尼的方程的解符合很好．因 $V_{sq}(t)$对 $x(t)$是线性的，所以质量流能在每一个时间瞬时从 dV_{sq}/dt 决定，

$$I(t) = \rho A \dot{x}(t) = \rho A\gamma(dV_{sq}/dt)$$

这里 γ 是由静电校正程序来定．再用 $V_{sq}(t)$，给出相位 $\phi(t)$，在 $I(t)$和 $\phi(t)$之间消去共有的时间变量，可得函数 $I(\phi)$，不需要拟合参数．

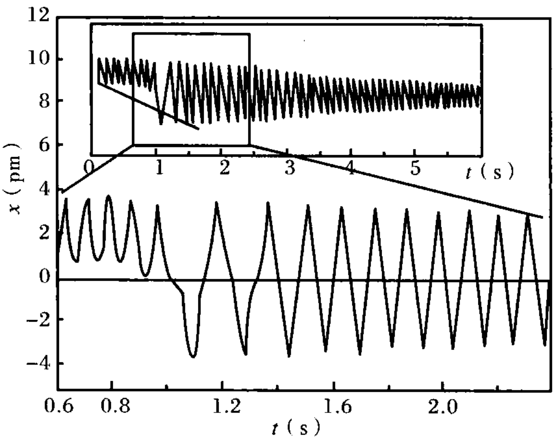


图 2.48 典型的瞬时振荡

对一个纳米孔阵列在不同温度下测量的函数 $I(\phi)$表示在图 2.49 中．在高温下($0.65T_c$ 以上)是正弦型的，此范围 ξ 是大的．当温度降低，正弦函数变化，函数在 π 处斜率减小，最终改变了符号(负到正)．在最低的观察温度函数出现几乎是正比于 $\sin 2\phi$．在图 2.49 中有两组曲线，这将在下面讨论．

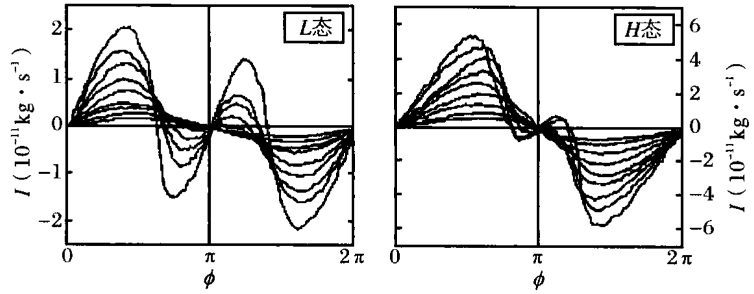


图 2.49 不同温度下的质量流-相位关系

图 2.49 中两组曲线表明^{3}He 弱连接的质量流-相位关系可呈现常规超导体中看不到的现象.这是因为对常规的 s 波超导体,波函数是一个复数标量,唯一的自由度能更改为正弦类 $I(\phi)$.相反^{3}He 由张量类波函数描述,它导致更大的复杂性.

在超流^{3}He Josephson 效应中发现了两个新的现象.第一个新现象是在纳米孔阵列 $I(\phi)$的直接测量中有两组 $I(\phi)$的函数.两组曲线给出相同的一般特征:在高温时的正弦类和在较低温度下获得一强的 $\sin(2\phi)$分量.在一个给定温度,曲线在最大质量流上是不同的,用 H 和 L 分别代表高的和低的质量流.在 H 态的临界质量流($I(\phi)$定义的极大值)为 $1.3\times10^{-10}(1-T/T_c)^{1.5}\ \mathrm{kg\cdot s^{-1}}$,而对 L 态为:$6.8\times10^{-11}(1-T/T_c)^2\ \mathrm{kg\cdot s^{-1}}$.虽然人们期望只有一个 $I(\phi)$表征^{3}He 的弱连接,但最近的理论给出,内部矢量场 $\boldsymbol{n}$ 的不同取向能给出两组 $I(\phi)$关系(对大块^{3}He－B).

第二个未想到的发现是在弱连接两边有一个 π 相的亚稳态.此现象可由存贮在弱连接两边相转移中的能量来理解.计算电流-相位关系可得弱连接能量与相位差的关系,得到 H 和 L 态的能量表面,发现在 $\phi=\pi$ 处能量上有一个极小.此势阱的深度随温度减小而增大.这可能是在给定温度下,弱连接被亚稳定地俘获,弱连接两边有一个 π 相位差.若温度足够低,驱动幅值足够大,系统可能进展到在 π 处的局域极小.出现 π 相的亚稳态

2.9.5 Shapiro 阶梯

在超导体中,用微波场辐照 Josephson 结观察到的电流阶梯,事实是一个振荡的化学势场和 Josephson 振荡混合,产生一个 dc 电流.

为了在超流^{3}He 中观察类似的效应,人们可以用外加一个频率为 ω 的振荡的压力场,而小孔用一个 dc 压强 P_{dc}偏置.当 Josephson 频率是外加频率的整数倍时,理论预言 dc 质量流的阶梯大小为:

$$I_n = I_c\left|J_n\left(\frac{2\ m_3P_{ac}/\rho}{\hbar\omega}\right)\right|$$

这里 P_{ac}是外加压力场的幅值,J_n 是 n 阶柱 Bessel 函数.

在实验以前,为了预测作为 ω 的函数的质量流的特征,可以做数值模拟,一个 $\sin\phi$ 的质量流-相位关系与时间变化的压强场联合可得 dc 和 ac 的分量.这和标准的超导情况不同,因为它等价于电压偏置的弱连接,而不是通常的超导电流偏置的情况.在数值模拟中 ϕ 和 I 的时间演变很复杂,但可以得到一个时间平均的质量流.在 $\omega_J\sim\omega$(ω_J 是 Josephson 振荡频率)的范围内,这样一个数值模拟的结果清楚地预言了 Shapiro 阶梯.

为了在实验上探测 Shapiro 效应,使用的是图 2.46 所示的 Berkeley 的双膜

腔，在它上面同时加 ac 和 dc 压力场，监测通过纳米小孔阵列的 dc 质量流．上面的膜作为 dc 压力规，下面的膜涂金属，也有一个邻近的电极．有一个反馈回路在下电极上施加压强．上膜 dc 偏置是固定的，因此在弱连接两边保持一个常数的 dc 压差．

另外一个 ac 电压加在上膜与邻近电极之间，产生一个 ac 压力场．由于流体的动理学感应（相当于电学中的电感）与顶膜串连的小效应，在弱连接两边的 ac 压力 P_{ac} 不严格等于由静电传输到顶膜的压力 P_V．我们定义一个频率有关的传输函数 v_n（大小接近 1），对每一个 ω 的谐波的 n，$P_{ac}/P_V \equiv v_n$．

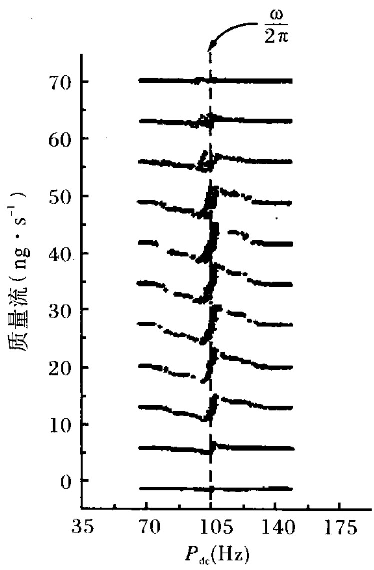


图 2.50　实验上测量的不同 ac 压强下的 Shapiro 阶梯

横坐标为 dc 压强（以频率 $f \equiv 2m_3P_{dc}/\rho h$ 为单位）为了清楚起见，曲线依次上移一常量

通过弱连接的质量流由监测反馈电压的时间演变来测量，质量流由下式给出：

$$I = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon \Lambda^2 \rho}{d^2 k_1} \cdot \frac{\mathrm{d}(V^2)}{\mathrm{d}t}$$

这里 ε 是液体的介电常数，Λ 是下膜的有效面积，d 是两电极之间的有效间隙，k_1 是下膜的劲度常数．

实验上测量 Shapiro 阶梯是在频率匹配条件下，$\omega_J = n\omega$，得到的 $I-P$ 曲线．一个典型的实验结果表示在图 2.50 中．这个质量流的特征与数值模拟的结果类似，表明预言的现象出现了．

实验上观察到的特征的峰-峰值 I_n^{exp}/I_c 作为 $(2m_3P_{ac}/\rho)/\hbar\omega$ 的函数的图表示在图 2.51(b) 和图 2.51(c) 中，对应于传输函数 $P_{ac}/P_V \equiv v_n$ 的 $n=1$ 和 2．Bessel 函数的展开清楚证明超流 Shapiro 效应是对应于 $n=1$ 和 2．

要探测 $n=0$ 的 Shapiro 效应需要用不同的技术．因为 $\omega_J = 0$（即 $P_{dc}=0$）需要流的偏置．纳米孔阵列的有效临界流现在是摆模式频率 ω_p 是零压临界质量流的测量．我们可以测量 ω_p 作为 $(2m_3P_{ac}/\rho)/\hbar\omega$ 的函数来测量 $n=0$ 的 Shapiro 效应．图 2.51(a) 给出 $I_0/I_c \equiv \omega_p^2(P_{ac})/\omega_p^2(P_{ac}=0)$ 的比率．

现在我们看一下最大的质量流．^{3}He 弱连接物理的微观理论企图计算对不同几何形状的各种超流弱连接的流-相位关系．产生函数形式 $I(\phi)=I_0f(\phi)$．$f(\phi)$ 是范围在 -1 到 1 的某种函数，ϕ 的周期是 2π．因为最大质量流不一定在 $\phi=\pi$ 处出现，所以我们定义 I_0 作为最大质量流，可能在任意相位差．有两组数据得到的最大质量流和一些理论计算值表示在图 2.52 中．I_0 除以孔面积得 J_c．

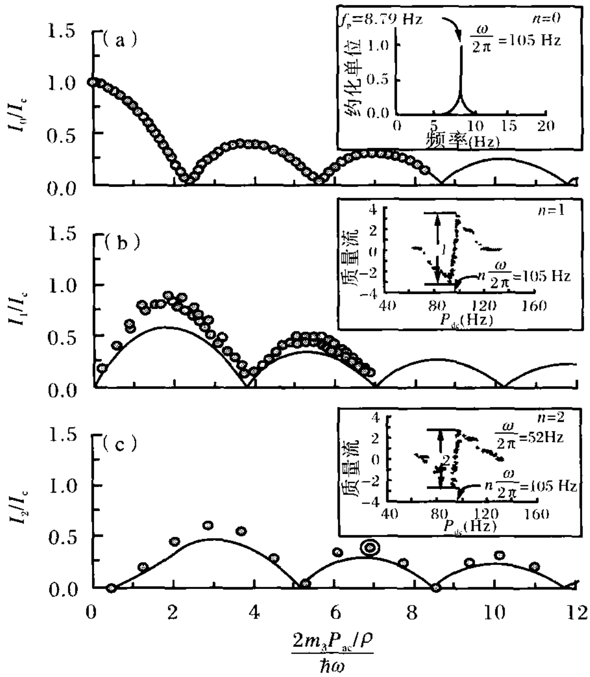


图 2.51　超流^{3}He 的 Shapiro 效应

(a) $n=0$ 的情况，对应于传输函数 $P_{ac}/P_V \equiv v_0 = 1.25$，(b) $n=1$的情况，$v_1=1.16$，(c) $n=2$ 的情况 $v_2=1.16$

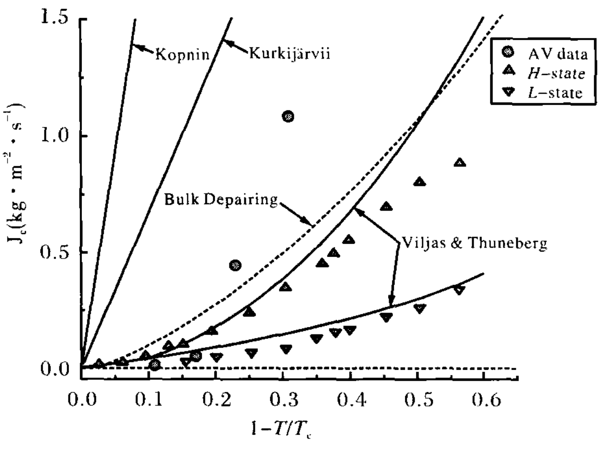


图 2.52　测量的临界质量流与理论的比较

2.9.6 DC SQUID

超导弱连接最重要的应用是做磁通探测器，器件称 SQUID，分 dc SQUID 和 rf SQUID，这表示在图 2.53 中.

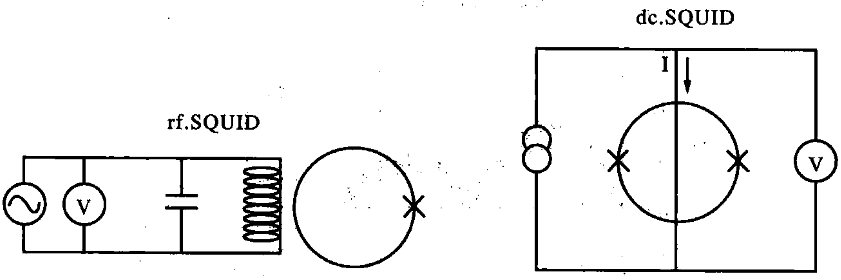


图 2.53 超导 dc SQUID 和 rf SQUID

rf SQUID 在超流^{4}He 和^{3}He 中实验上已经得到证实，而 dc SQUID 只是在超流^{3}He 中做到了. rf SQUID 是在图 2.54 的装置上实现的. 它由一个小孔的环路和柔性膜耦合. 整个装置是一个超流动力学振子. 画出振动幅值对驱动力的图，可给出特征的阶梯花样. 当驱动力在孔中产生超流，由于量子化涡线的产生，在每一个运动半周期中足够生成 2π 耗散的相滑移，使第一个平台出现. 如果环面绕垂直于环路的平面的轴转动，在孔中就会有一个附加的质量流，这是环流量子化要求的. 这个附加流在产生相滑移需要的驱动力上引起一个明显的变化. 因此能够监测转

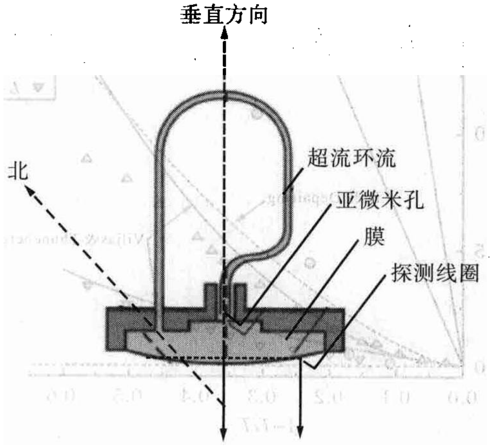


图 2.54 超流 rf SQUID 的实验装置

动的变化，转动的变化是通过记录产生 2π 相滑移的驱动力的变化来监测的. 此实验中没有得到很好定义的阶梯，但转动态的变化能够由振子中出现的每一个独立的相滑移来决定.

在^{3}He 情况，也是使用上述装置，只是小孔是^{3}He 相干长度的尺寸. 测量 $I(\phi)$ 的方法包括由于在地球的转动场中，环路的重新取向使环形装置的动理感应系数发生变化. 重新取向改变了弱连接两边的相位. 绕相位梯度的线积分必须是 2π 的整数倍. 如果这个环路绕垂直于它的平面的轴转动，相梯度为 $\nabla\phi=(2\,\mathrm{m}_3/\hbar)\boldsymbol{v}_s$，因此

$$2\pi n=\oint\nabla\phi\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}=\frac{2\,\mathrm{m}_3}{\hbar}\int_a^b\boldsymbol{v}_s\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}+\phi=\frac{2\,\mathrm{m}_3}{\hbar}2\pi R^2\Omega+\phi=\frac{2\pi}{k_3}2A\Omega+\phi,$$

这里 ϕ 是弱连接两边的相位降，n 是整数. 对 $n=0$，相位差正比于转动 Ω. 如果转动矢量 $\boldsymbol{\Omega}$ 对法线面积矢量 $\boldsymbol{A}$ 任意取向，则

$$\phi=-\frac{2\pi}{k_3}2\,\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{A}$$

对转动的地球，如果 A 大于 4 cm^2，低温恒温器相对于局域垂直线的再取向可以调制 ϕ，至少可通过 2π. 因此环路的重新取向可产生一个在弱连接两边可控制的相位偏置. 这个系统是一个单弱连接 rf SQUID 的再现，在这里动理感应系数上的转动效应可被探测.

上面方程给出的相移能被看做为一般的"Sagnac"相移的超流版本，$\phi=-\frac{4\pi\cdot m}{h}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{\Omega}$，它出现在任何转动的双路量子干涉器中，$m$ 为粒子质量 m. 在光子情况，用 E/c^2 代替 m.

双结超流 dc SQUID 器件表示在图 2.55(a)中. 它由两个纳米孔阵列弱连接插入的环路组成. 系统绕垂直于环路的轴转动. 通过环路总的外质量流由下式给出：

$$I_t=I_c\sin\phi_1+I_c\sin\phi_2=2I_c\cos\left(\frac{\phi_1-\phi_2}{2}\right)\sin\left(\frac{\phi_1+\phi_2}{2}\right)$$

这里 I_c 为每一个弱连接的临界质量流，ϕ_i 是弱连接 i 两边的相位差. 余弦项的理论值由绕环路的相位差的线积分得到：

$$\begin{aligned}2\pi n&=\oint\nabla\phi\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}=\frac{2\,\mathrm{m}_3}{\hbar}\int_a^b\boldsymbol{v}_s\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l}+\frac{2\,\mathrm{m}_3}{\hbar}-\phi_2\\&=\frac{2\pi}{k_3}\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{A}+\phi_1-\phi_2\end{aligned}$$

用 $n=0$，把下面方程的 $\phi_1-\phi_2$ 代入上面的方程，得：

$$I_t=2I_c\cos\left(\frac{\pi2\,\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{A}}{k_3}\right)\sin\left(\frac{\phi_1+\phi_2}{2}\right)$$

上式中的正弦函数从判断上说应当是输入和输出两边的平均相位差 $\Phi=(\phi_1-\phi_2)/2$ 的正弦函数(下面要从实验证实).这样可把以上方程重新写为：

$$I_t = I_c^* \sin\Phi,$$

这里 I_c^* 定义为有效的临界质量流,由下式给出：

$$I_c^* \equiv 2I_c^* \left|\cos\frac{2\pi\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{A}}{k_3}\right|.$$

因此一个超流 dc SQUID 可看做一个单 Josephson 弱连接,它的最大质量流可以通过上面方程由转动来控制.

证实此预言的实验装置表示在图 2.55(b)中.使用的压强和质量流的探测与前面相同.实验有两个目的.第一是决定超流 dc SQUID 是否由上面方程给出的质量流-相位关系来描述.这可以像前面一样直接测量 $I(\phi)$.第二个目的是决定有效

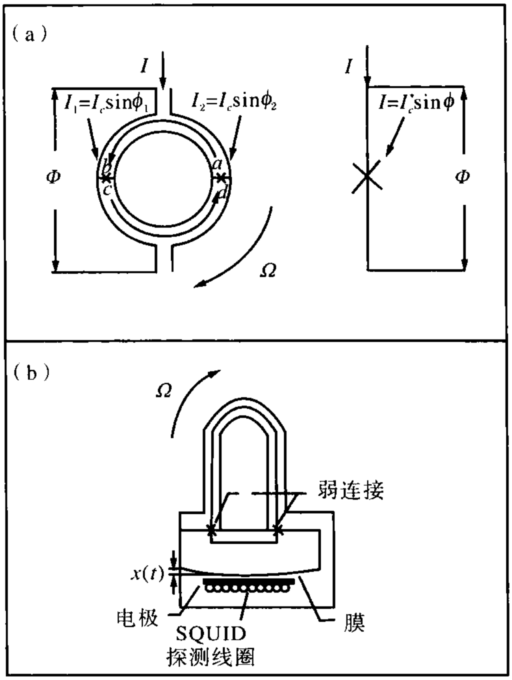


图 2.55　超流 dc SQUID

(a)一个基本的超流 dc SQUID 干涉器回路的示意图;(b)用在实验中的干涉器形状."回路"面积是6 cm²,管子横截面的半径是 0.3 cm.

的临界质量流是否能由给出的干涉器回路对地球的转动矢量之间的取向来调制.该装置的回路面积是 6 cm^2,实验是 Berkeley 做的,当地的纬度 $\theta_L=38^\circ$,在地球转动一天的时间内,当低温容器重新取向 180°可以调制 I_c^* 有几个循环.连接管的半径为 3 mm,这样管子的动理感应产生的相位降可以忽略.

如果 dc SQUID 像一个单 Josephson 弱连接,则施加在干涉器的一个静态压差将引起量子相位,它随时间线性增加,导致质量流在 Josephson 频率上振荡.

柔性膜的偏转给出干涉器两边的压力和通过它的质量流.使用反馈方法,用一时间变化的电压加到膜上以常压驱动系统.选择一个压差,使 Josephson 频率处在 270 Hz 附近,谱范围避开了在位移传感器中的寄生声噪音线,并在回路中的第一个声驻波模式以下.

图 2.56 给出质量流信号($\propto x$)的傅立叶变换,通过干涉器的信号是由外加常压差约在 6 秒内产生的.在 273 Hz 处的峰很明显.这对应 Josephson 振荡.振荡频率至少到 1 kHz 和压强 P 是线性的,在实验信噪比以内无较高的谐振信号.这意味着超流 dc SQUID 的总的质量流-相位关系是正弦的及两个分开的阵列是相相干的.

傅立叶峰的值是 I_c^* 的直接测量.因此低温容器的重新取向将导致峰值的调制.可测量傅立叶峰值作为低温容器重新取向的角度 θ 的函数.由于外加转动通量不是 θ 的线性函数,观察到的调制花样是很复杂的.对每一个角度 θ,可计算,$2\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{A}=2\Omega_E A\cos\theta_L\sin\theta$ 然后画出 Josephson 峰作为 $\frac{2\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{A}}{k_3}$ 的图.这表示在图 2.57中.上面方程预言的余弦调制很清楚地显示出来了.

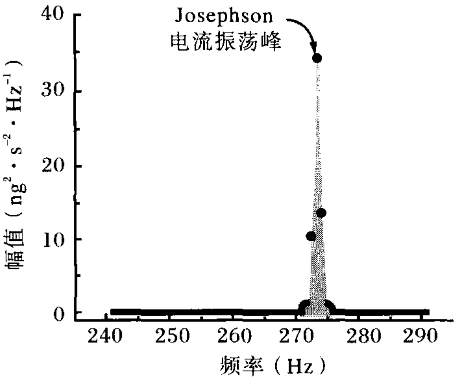


图 2.56　从 SQUID 转换器的数据流得到的 1 秒间隔内的质量流谱

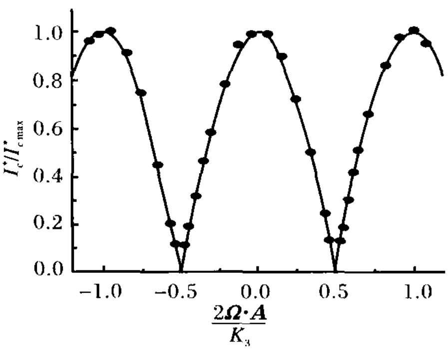


图 2.57　有效的临界质量流 I_c^* 与旋转通量的关系

在这个器件上的实验证明:在液体中两路是量子相干的.并表明此干涉器是一个 dc SQUID 的液体等价品.

人们自然要问能否把超流量子干涉器件发展成为一个灵敏的转动传感器,或许作为有用的大地测量或广义相对论的实验.但要做到这一点,要在一天的测量时间内可达到 $10^{-10}\Omega_E$ 的灵敏度.对超流 dc SQUID,最小可探测的转动变化被预言是:

$$\delta\,\Omega_{\min} \approx \frac{k_3}{4I_c A}\delta I_c$$

δI_c 是在临界质量流上最小可探测的变化.因此转动灵敏度由质量流测量中的噪声源所限制.根据现在的实验,还需降低噪声几个数量级才能做到.

第二个可以应用的是绝对的量子压强标准的建立.这类似于电压标准的建立.超导 Josephson 效应用 $\omega_J = \frac{\Delta\mu}{\hbar} = \frac{2eV}{\hbar} = 2\pi \cdot 484\ \mathrm{T \cdot Hz \cdot V^{-1}}$ 给出了电压标准.同样超流 Josephson 效应(Shapiro 效应)也能用 $\omega_J \equiv \frac{\Delta\mu}{\hbar} = \frac{2\,m_3\Delta P}{\rho\hbar} 2\pi \cdot 187.4\ \mathrm{kHz \cdot Pa^{-1}}$ 来建立一个绝对的压强标度的校正.这实际上在实验中已经用到了.

第3章 ^{3}He-^{4}He 混合液

3.1 ^{3}He-^{4}He 混合液的相图

^{3}He 溶于^{4}He 中，首先会使 λ 点下降，这表示在图3.1中. 当^{3}He 浓度 $X_3 = N_3/(N_3 + N_4)$增加到70%时，λ 点约下降到0.9 K. N_3 和 N_4 分别表示^{3}He 原子和^{4}He 原子的数目.

温度下降到0.87 K，溶液将发生相分离. 此点称三临界点，在图中已标出，此时 $X_3 = 0.67$. 相分离发生后，溶液将明显分成两层，上层是较轻的富^{3}He 相，下层是较重的富^{4}He 相. 两相的浓度将随温度而变. 如在0.5 K时，富^{3}He 相中^{3}He 含量为90%，而在富^{4}He 相中 $X_3 =$ 22%. 在0.1 K以下，上层的富^{3}He 相 X_3 差不多是100%，而下层的富^{4}He 相中^{3}He 含量随温度变化不大. $T = 0.1$ K，$X_3 = 7\%$，而 $T = 0$ K时，$X_3 = 6.4\%$. 这就是说当温度达到绝对零度时，^{3}He 含量不为零而是保持6.4%，这是稀释制冷机可达到1 mK的理论根据.

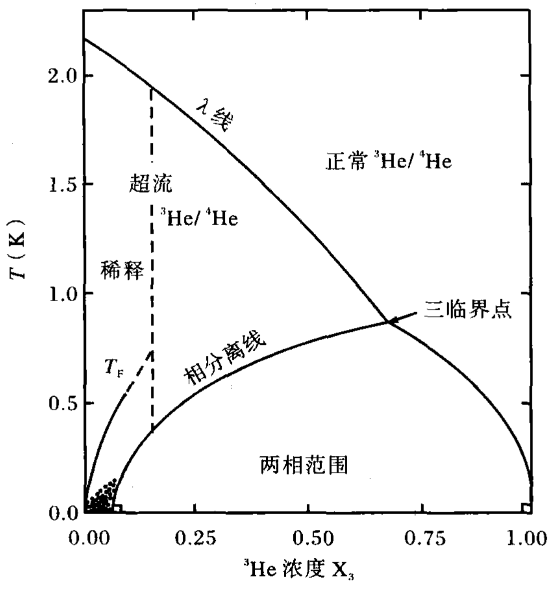


图3.1 ^{3}He-^{4}He 混合液相图

在低温度下研究^{3}He-^{4}He 混合液的性质主要包含三部分内容. 第一部分是相分离线下面的两相共存范围. 研究两个分离相的物理性质，主要目的用于稀释制冷机的

设计.这部分内容可参阅文献[71].如果要了解更详细的性质可参阅文献[107].

第二部分内容是研究图 3.1 的相图中右边的区域.当温度趋于零时,上层的富^{3}He 相基本上是纯^{3}He 了,但仍然有^{4}He 存在.^{4}He 的浓度由下式给出

$$X_4 \equiv (1 - X_3) = 0.85 T^{\frac{3}{2}} \exp(-0.56/T).$$

上式就是右边的相分离线的解析表达式.

Nakamura 等[108]精确测量了上述相分离线,发现与上式有些偏离,这在图 3.2 中给出.从图中可看出,^{4}He 浓度要比上式预计的要高.图中几条曲线为理论计算的曲线.

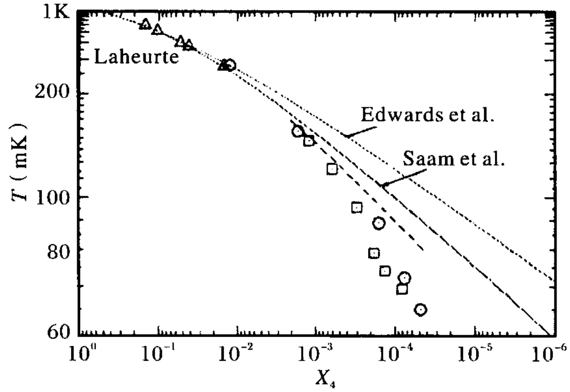


图 3.2 ^{4}He 在液体^{3}He 中的稀溶液的相分离温度

更有意思的是^{3}He-^{4}He 混合液处在气凝硅胶中的性质.相图的右边部分发生很大变化,这将在下面 3.5 节中叙述.

第三部分是相分离线的左边区域,属于^{3}He 在超流^{4}He 中的稀溶液.X_3 从 0 至 0.064.左边相分离线可用下式表示

$$X_3 = 0.0648(1 + 8.4T^2 + 9.4T^3).$$

下面几节将主要讨论稀溶液的性质.

^{3}He 溶于^{4}He 以后,对熔化曲线的影响见图 3.3.^{3}He 加入^{4}He 后熔化曲线出现极小值.随^{3}He 浓度的增加极小值向低温端移动,最后上升至^{3}He 的熔化曲线.

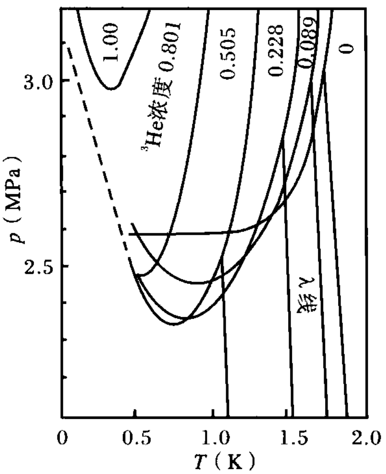


图 3.3 ^{3}He-^{4}He 混合液的熔化曲线

3.2 ^3He 在超流 ^4He 中的稀溶液

当温度低于 0.5 K 时，液体 ^4He 的热运动几乎完全消失，它的熵和比热与液体 ^3He 相比要小很多. 所以在 ^3He-^4He 稀溶液中的液体 ^4He 就像一个“背景流体”，^3He 原子在稀溶液中的运动就像真空中的气体. 但不同的是一个运动的 ^3He 原子必须推开 ^4He 原子，所以 ^3He 原子的惯性质量 m_3 必须用较大的有效质量 m_3^* 代替，且 $m_3^* = 2.4m_3$.

在低温下我们可以不管 ^3He-^4He 稀溶液中的 ^4He 原子的存在，而 ^3He 原子应当由费米液体理论来描述. 这样我们在 ^3He-^4He 溶液中研究 ^3He 液体的性质时就可以改变 ^3He 的数密度，也就是改变原子之间相互作用的强度. 这就会给研究费米液体提供更多的信息. 所以很多研究工作集中在稀溶液上.

在足够稀的溶液中相互作用将非常小，^3He 原子的行为与一个理想费米气体类似. 这个范围在图 3.1 中用虚线标出，注明“稀释”的区域，$X_3 \leqslant 0.15$. 在此区域中还标出 ^3He 原子“气体”的简并温度 T_f 与浓度 X_3 的关系曲线. T_f 曲线以上属于经典气体，曲线以下属于简并费米气体. 在左下角用小黑点标出的范围属于完全简并的费米“气体”行为.

^3He 原子“气体”的简并温度由下式给出

$$T_f(X_3) = \frac{h^2}{8k_B m_3^*}\left(\frac{3NX_3}{V}\right)^{2/3}.$$

把有关数值代入上式得

$$T_f = 2.58X_3^{2/3}(\mathrm{K}).$$

若 $X_3 = 0.01$，则 $T_f = 120$ mK.

在 ^3He-^4He 稀溶液中有一个人们非常关心的但至今实验上还无法做到的问题，即稀溶液中的稀释 ^3He“气体”的超流动性问题. 在稀溶液中溶剂 ^4He Ⅱ 本来就是超流体，如果溶质 ^3He 也超流，则研究两个超流体的相互作用将是极有意义的事. 但人们估计溶质 ^3He 的超流转变将在 $T_c \leqslant 0.05\mu K$ 发生. 这个温度目前在低温技术上还无法达到.

下面我们给出 ^3He-^4He 稀溶液中的一些实验性质.

3.2.1　比热和磁化率

稀溶液在低温下的比热测量值在图 3.4 中给出. 在较高温时比热 c 接近于经典值$\frac{3}{2}X_3R$，对应于每个^{3}He 原子的经典值$\frac{3}{2}k_B$. 在图中 $X_3=12.1\%$和 15.1%的曲线上有一不连续，此对应相分离. 图中的 R 是摩尔气体常数. 当 $T>0.5$ K 时，^{4}He 溶剂的比热贡献将迅速增加，在和理论比较时必须把这部分减去.

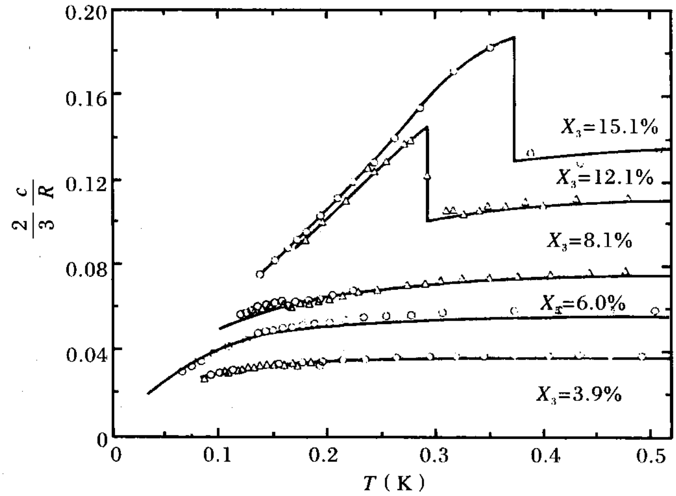


图 3.4　^{3}He-^{4}He 混合液在饱和蒸汽压下的比热

当温度降得更低时，比热值就不是经典值了，它向下偏离，最终与温度成线性关系. 这表示在图 3.5 中. 图中的实线是理论计算值，用理想费米气体的比热公式

$$c/R=\frac{1}{2}\pi^2X_3T/T_f,$$

其中，T_f 用有效质量 $m^*=2.4m_3$ 按前面公式算得. 与实验值符合得相当好.

磁化率的测量表明[107]在高温下为

$$\left(\frac{C}{\chi}\right)_{测量}=\left(\frac{C}{\chi}\right)_{理想}+\delta,$$

其中，$\delta=N_3V/2k_B$，V 是相互作用势. 在高温下 δ 很小可忽略. 而$(C/\chi)_{理想}=T$，这里 C 为居里常数. 因此起码在 0.35 K 以上温度符合上式，由此可从 C 导出有效质量 $m^*=2.4m_3$.

在很低温度下要借助 Landau 参数表达

$$\left(\frac{C}{\chi}\right)_{测量}=\left(\frac{C}{\chi}\right)_{理想}+\frac{1}{4}G_0\times\frac{2}{3}T_f.$$

假如画出$\left(\frac{C}{\chi}\right)_{测量}$对$\left(\frac{C}{\chi}\right)_{理想}$的曲线,则从横坐标上的截距可以给出 G_0 的值(T_f 的值可从比热测量中得到).在低温下

$$\left(\frac{C}{\chi}\right)_{理想}\to\frac{2}{3}T_f.$$

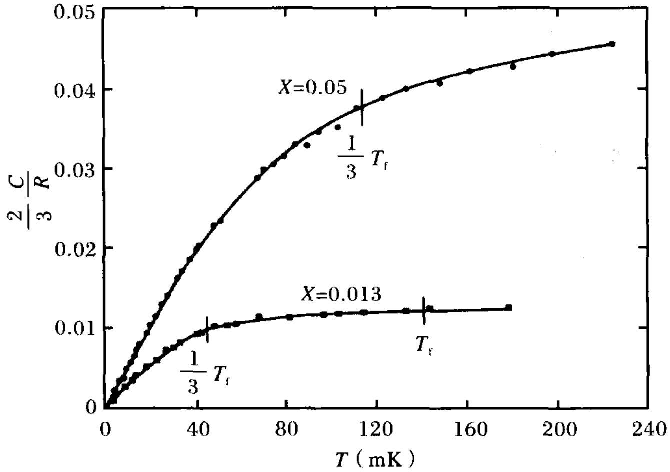


图 3.5 两个^3He成分在更低温下的比热和理论比较

3.2.2 ^3He 溶质原子在^4He Ⅱ 中的渗透压

Daunt 等在 1947 年就从实验上证明^3He 溶质原子不参与超流动性.所以在稀溶液中的^3He 溶质原子不能通过只有超流成分才能通过的毛细管,它的性质和正常成分一样.

^3He 原子和所有其他溶质原子一样,将施加一个渗透压.这个现象首先由 Daunt 等发现的,其实验装置表示在图 3.6 中.实验开始时整个装置放在液氦中.一个倒置的 U 形管一端用研磨的玻璃塞塞住,它可让超流成分通过,但不能让气体通过.作用类似半透明膜,纯^4He 在左边,^3He-^4He 溶液在右边.^3He 的浓度为 2×10^{-5},含^3He 的一臂的液面将比纯^4He 一臂的液面高出 2 cm 左右,这就是渗透压所起的作用.

要定量研究渗透压与浓度的关系就必须采用另外的方法.因^3He 浓度为 1% 时,可能有几米高的^4He Ⅱ 液柱渗透压,上述方法无法测量.图 3.7 给出用喷泉压与渗透压平衡的方法测量渗透压的装置示意图.

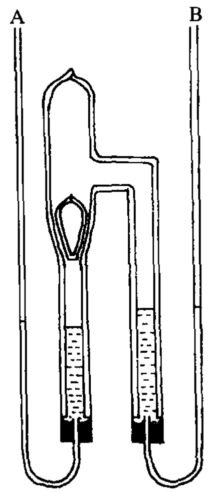


图3.6　^{3}He 在^{4}HeⅡ中的渗透压

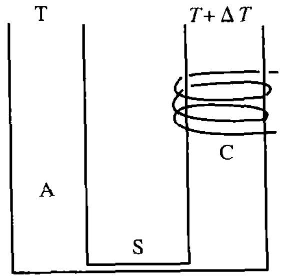


图3.7　测量^{3}He 渗透压的装置示意图

在温度 T 时，左边容器 A 内有^{3}He-^{4}He 溶液. 由于 S 是超漏，右边容器 C 中只有纯^{4}HeⅡ. 这时就有一个渗透压在 A 中. 若在 C 上加热，造成一个温差，由于热-机械效应在 C 中产生一个喷泉压 Δp_f. 调节温差使 $\Delta p_f = \Delta p_3$(渗透压). 这样测出 ΔT 就可知 $\Delta p_f = \rho S \Delta T$，从而知 Δp_3.

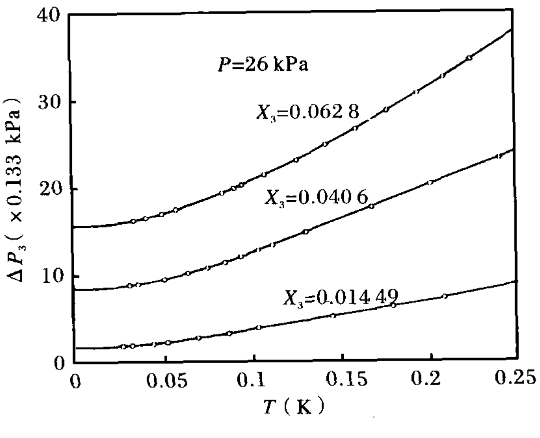


图3.8　^{3}He-^{4}He 溶液的渗透压

从实验上可知，^{3}He 浓度在 4% 以内，渗透压以百分之几的精度遵守 Van't Hoff 定律

$$\Delta p_3 = N X_3 k_B T / V.$$

图3.8给出了一些测量的结果，上式仅适用于经典极限情况($T \leqslant T_f$). 在简并极限($T \ll T_f$)，Δp_3 与 T 无关，接近于常数值

$$\Delta p_3 = \frac{2}{5} N_3 k_B T_f (N_3/V)/V \approx (N_3/V)^{\frac{5}{3}}.$$

上述简单关系要求^{3}He 原子完全不通过毛细管.

3.2.3 热冲效应和 ρ_n 的测量

稀溶液中的另一个性质称为热冲效应(heat flush),演示装置表示在图 3.9 中.容器 A 中容有^{3}He-^{4}He 稀溶液.整个装置放在一个真空室中,外面是液氦.两根铂管 P_1 和 P_2 接在右端,热量只能从右边的铂管传至液池.含有^{3}He 的蒸汽从管 D 出去.加热器 W 不加热时,因^{3}He 蒸汽压比^{4}He 高,所以出去的^{3}He 在蒸汽中的含量比混合液体中^{3}He 的含量高 100 倍($T = 1.2$ K).如果加热器加热,保持0.002 K的温差,^{3}He 在蒸汽中的含量迅速上升到^{3}He 在液体中含量的 4000 倍,好像热流由^{3}He 原子携带出去以至于在铂管处出现高的浓度.由于^{4}He Ⅱ 中的热流是由正常流体携带的,上述实验说明^{3}He 溶质原子随正常流体流动.

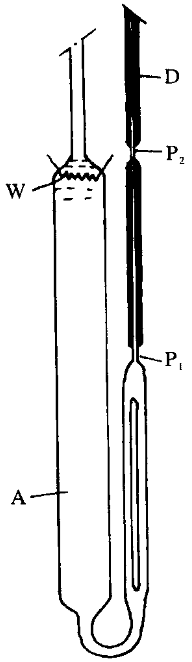


图 3.9 热冲效应的实验装置

另一个证明^{3}He 原子随正常液体流动的实验是测量稀溶液的 ρ_n.图 3.10 给出 $X_3 = 3.3\%$的测量结果,采用 Andronikashvili 方法.如果是纯的 He Ⅱ,ρ_n/ρ 在 1 K 以下将趋于零.但在^{3}He-^{4}He 稀溶液中^{3}He 原子对正常流体有贡献,因而 ρ_n/ρ 就不再趋向于零,而是趋于一个有限值,它与^{3}He 的浓度有关.

其他一些实验也表明 ρ_n 直接正比于^{3}He 原子的浓度.这样我们就可从 ρ_n 的测量导出稀溶液中^{3}He 原子的有效质量 m_3^* 与浓度 X_3 的函数关系.例如:$X_3 = 1.3\%$,$m_3^* = 2.38m_3$;$X_3 = 5\%$,$m_3^* = 2.46m_3$[107].

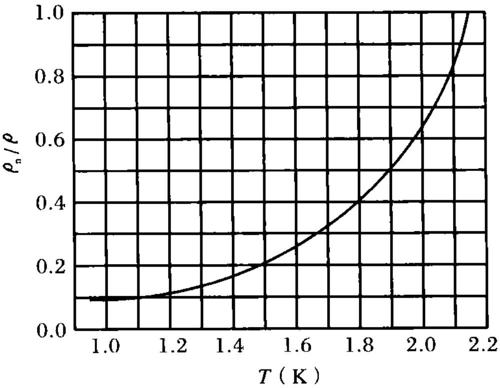


图 3.10 $X_3 = 3.3\%$的^{3}He-^{4}He 混合液的正常流体密度

3.2.4　稀溶液的理论——把^{3}He 溶质原子看成一种激发类型

从前面的讨论得知，可把^{3}He 溶质原子看成另一类激发. 因它们施加一个渗透压；不能通过超漏；贡献于正常流体并被热流拖曳. 像声子和旋子那样，可用一个能量 ε 和动量 p 来描述它. ε 和 p 的关系由 Pomeranchuk 首先提议写成

$$\varepsilon = \varepsilon_{03} + p^2/2m_3^* .$$

因溶液足够稀，^{3}He 原子之间的相互作用可忽略. ε_{03}是一个单原子^{3}He 在纯 HeⅡ中的势能. m_3^* 是^{3}He 原子的有效质量，第二项代表原子的动能项.

为得到上述色散关系，必须知道 ε_{03}和 m_3^* 的值. 如前面所述，m_3^* 可从正常密度测量值获得. ^{3}He 对正常密度的贡献为

$$\rho_{n3} = \rho(m_3^*/m_4)X_3 ,$$

$X_3 = N_3/(N_3 + N_4)$. N_3 和 N_4 分别为^{3}He 和^{4}He 的摩尔数.

溶液的正常密度可写成两部分之和

$$\rho_{ns} = \rho_{n4} + \rho(m_3^*/m_4)\cdot X_3 .$$

ρ_{n4}是与热激发有关的溶液中的正常密度，它与纯^{4}HeⅡ中的正常密度 ρ_{n0}有差别. 但在最低的温度下 ρ_{n4}很小，可近似认为等于 ρ_{n0}. 这样 ρ_{n0}可查得，ρ_{ns}从实验上测量，则 m_3^* 就可从上式推算出来. 正如前面已给出的值，$m_3^* = 2.4m_3$.

对 ε_{03}的值可通过计算得到

$$N\varepsilon_{03} = RT\ln\left[\frac{p_3 V_{40}^{\mathrm{M}}}{X_3 RT}\left(\frac{m_3^*}{m_3}\right)^{\frac{3}{2}}\right],$$

这里，N 是 Avogadro 常数，R 为气体常数，V_{40}^{M}是纯^{4}He 的摩尔体积，p_3 为^{3}He 分压强，这些值均是已知的，$N\varepsilon_{03}$则可从上式算得. 例如，$X_3 = 0.02$，$T = 1.0$ K，则 $N\varepsilon_{03} = -21.6$；$X_3 = 0.10$，$T = 0.9$ K，则 $N\varepsilon_{03} = -23.6$. 在低浓度时 $N\varepsilon_{03}$几乎是一个常数.

从 ε 和 p 的关系可算得稀溶液的热力学函数，如内能 U^{M}，熵 S^{M}和比热 c^{M}. 比热的表达式为

$$c^{\mathrm{M}} = (1 - X_3)c_{40}^{\mathrm{M}} + X_3\cdot\frac{3}{2}R .$$

在低温下 c_{40}^{M}很小，$c^{\mathrm{M}} = X_3\cdot\left(\frac{3}{2}R\right)$. 表 3.1 给出了理论值与实验测量值之比较，当 $X_3\to 0$ 时，两者接近.

表 3.1 稀溶液的比热计算值与实验值之比较

X_3	$C_{实}(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$\frac{3}{2}X_3 \cdot R(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
0.15	1.871	1.3
0.094	1.172	0.95
0.0466	0.582	0.51

3.3 稀溶液的动力学性质

本节将讨论^3He溶质原子如何影响液体 HeⅡ的动力学行为，即对粘滞系数η_n，热导系数 K、一声和二声的传播的影响. 另外由于^3He原子有磁矩，实验可测另一个输运性质，自旋扩散系数 D. 这里仅涉及这些输运性质的主要特征与原理上的理解. 具体的理论计算请有兴趣的读者参阅文献[109]和[110].

3.3.1 粘滞系数 η_n

稀溶液中的^3He溶质原子对 HeⅡ的粘滞系数η_n的修正将是很大的. 图 3.11 给出了纯^4He和$X_3=1\%$的稀溶液的粘滞系数之比较. 溶液的 η_n 被大大地减小了，这是因为粘滞系数与激发的平均自由程成正比. ^3He原子散射了声子和旋子携带的动量流. 使平均自由程减小. 例如 $T=1$ K 时，表征 HeⅡ中粘滞性的声子平均自由程大约为 3×10^{-4} cm. 若^3He浓度是 1%，则平均自由程将减小至1×10^{-4} cm. 自由程减小了 3 倍，则倒与图 3.11 的测量定性符合.

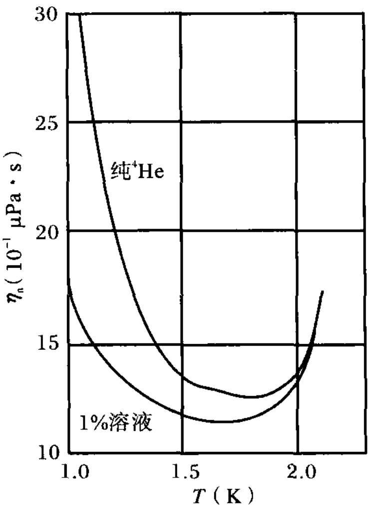


图 3.11 稀溶液的 $\eta_n(X_3=1\%)$与纯^4He作比较

如果温度降得更低，声子数目将大大减小，声子之间的散射也就更少，这时^3He的作用就更重要了.

3.3.2 热导率 K

在 He Ⅱ 中热流的行为相当复杂，因而在大块液氦中无法用热导率系数来表示. 但在稀溶液中热流将被大大地修正和减小，并可用热导率系数来表示.

稀溶液中的^{3}He 溶质原子对热流影响相当显著. 是由上面讲到的热冲效应引起的. 运动的正常流体将把^{3}He 原子带到测量系统的冷端部分，于是在冷端与热端之间产生一个^{3}He 浓度的梯度. 在浓度梯度的作用下^{3}He 原子又要扩散到热端去，这些^{3}He 原子将散射正常流体，引起正常流体流动的阻力，因而大大减小了热流. 如 $X_3 = 1.32\%$的稀溶液，热导率约 5×10^{-3} J · cm^{-1} · s^{-1} · K^{-1}. 两个^{3}He 浓度的测量值表示于图 3.12 中[107]，其中(a)表示较高温度的测量值. 此时溶液中的热流受到声子和旋子的散射以及上面提及的由于热冲效应引起^{3}He 原子的散射. 从图中可看到^{3}He 浓度高时热导率小.

在 mK 范围内的测量表示在图 3.12(b)中. 在这样低的温度，声子和旋子的数目小到可以忽略. 这时热量将完全由^{3}He 原子的"气体"来携带. 温度足够低时，气体是简并的，因而可预料热导率正比于 X_3/T，这正是(b)中的情况. 但是 K 与浓度 X_3 的关系还需要进一步的实验来证实. 根据简单的简并费米气体模型，KT 与 X_3 的关系应是通过原点的直线. 但理论的预言[110]却是一条曲线，这表示在图 3.13 中. 两个^{3}He 浓度的实验点也同时在图中给出，但仅仅是这两个数据来判断是直线还是曲线是不够的，有待进一步的实验工作.

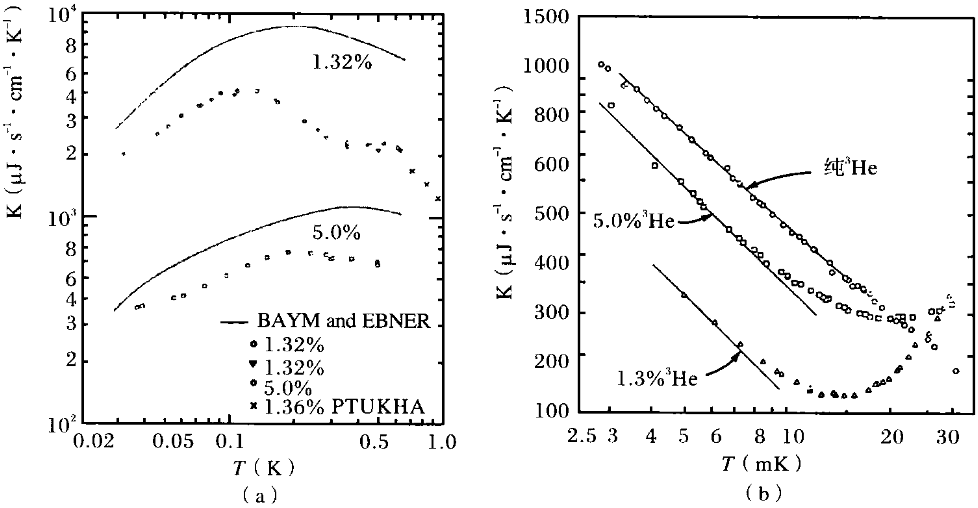


图 3.12 两个^{3}He 浓度稀溶液的热导率系数 K 与温度的关系

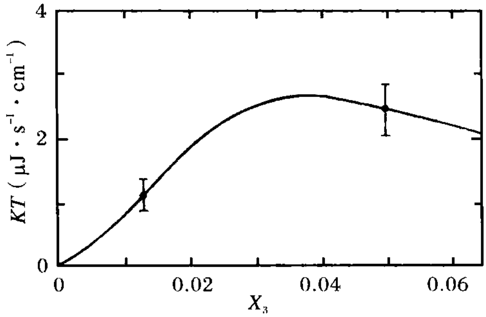


图 3.13 热导率系数与温度的乘积 KT 与 ^{3}He浓度 X_3 的关系

3.3.3 自旋扩散系数 D

实验上采用自旋回波技术测量自旋扩散系数 D. 对两个^{3}He 浓度得到的数据[107]在图 3.14 给出. 对简并的理想费米气体, D 正比于 $X_3^{2/3}$, 反比于 T^2. 在很低

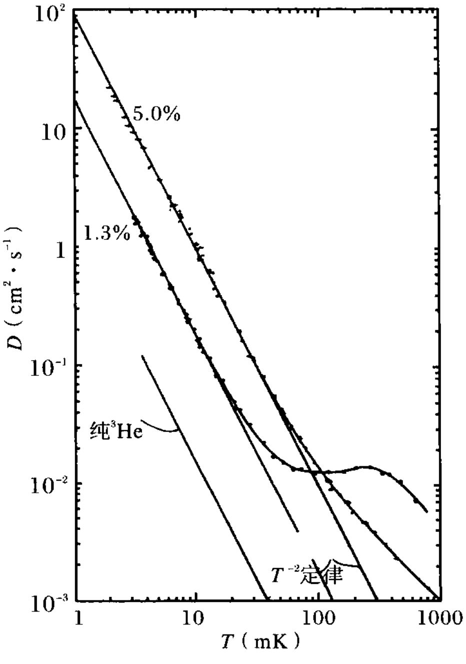


图 3.14 ^{3}He-^{4}He 稀溶液的自旋扩散系数 D

温度下，DT^2 是一个常数. $X_3=0.013$，$DT^2=17\times10^{-6}\ \mathrm{cm^2\cdot K^2\cdot s^{-1}}$；$X_3=0.05$，$DT^2=90\times10^{-6}\ \mathrm{cm^2\cdot K^2\cdot s^{-1}}$. 从实验数据看，定性符合 $D\propto(X_3)^{2/3}/T^2$. 如果从定量上比较，$X_3^{2/3}$ 增加 2.4 倍，DT^2 却增加了 5.2 倍. 由于自旋扩散系数与弛豫时间 τ 成正比，所以要求 τ 增加(5.2/2.4)倍. 这对理论上决定^{3}He 准粒子之间的相互作用是很重要的.

在高温下两条曲线交叉. 这是因为高温下^{3}He 准粒子气体遵守玻尔兹曼统计，$\tau\propto(X_3)^{-1}$. 所以 1.3%^{3}He 溶液的 D 大于 5.0%^{3}He 溶液的 D.

3.3.4　一声和二声

在^{3}He-^{4}He 溶液中测量第一声速表明，随^{3}He 浓度的增加，c_1 逐步减小，而第一声的吸收系数也随^{3}He 浓度的增加而减小. 高温部分的测量值表示在图 3.15 中(吸收峰的高温边). 稀溶液的吸收系数随^{3}He 浓度增加而减小，主要是由第二粘滞系数相关的弛豫过程决定的. 第二粘滞系数 ζ_2 随浓度增加而减小，所以导致 α_1 也随 X_3 的增加而减小.

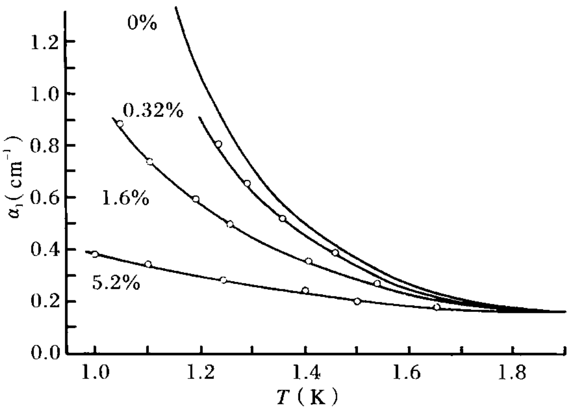


图 3.15　在稀溶液中 14.7 兆周/秒声波的吸收系数 α_1

在高温情况下，^{3}He-^{4}He 溶液中的二声声速与 He Ⅱ 中的声速值差别不大. 但当温度低于 1 K，元激发的平均自由程与声波波长可比拟时，二声在 He Ⅱ 中就不能传播了. 但^{3}He 溶质原子的加入将减小平均自由程，因而在溶液中二声的观察可延伸至更低的温度. 如在 $T=0.45$ K，He Ⅱ 中不能传播二声，但在 0.32%^{3}He 的稀溶液中仍可观察到二声.

在足够低的温度，正常密度 ρ_n 主要由^{3}He 原子引起，这时二声声速趋于一有

限值

$$c_2{}^2 = 5k_BT/3m_3^*.$$

从 c_2 的测量可给出 m_3^* 的值，得到 $m_3^* = 2.5m_3$，这和前面给出的数值是符合的．有关二声的理论可参阅文献[111]．

3.4 液体 He Ⅱ 中的离子

现在我们看正负氦离子在液体 He Ⅱ 中的运动．当加一个电场就可测量其电流，知其运动情况．这些正负氦离子是与氦原子不同的，而应类似于 ^3He 溶质原子在 He Ⅱ 中的运动．且可得到比 ^3He 溶液更多的信息．但理论处理比较复杂，涉及正负离子的结构．

实验上用放射性材料钋（Po）做成一个电极，用其他材料做另一电极．α 粒子能非常有效地离化氦．离子的正或负由选择电场方向决定．

负离子 He^- 不稳定．它的结构像一个"气泡"，半径为 1 nm 至 2 nm（与压力有关），在泡中有一个单电子．它的大小由表面张力与电子零点能相关的压强之间的平衡决定．

正离子的结构与负离子不同．处于中心的 $^3He^+$ 离子吸引若干近邻（电致伸缩效应引起）形成半径约 0.6 nm 的固氦颗粒．

正、负离子近似于球状，它们比平均原子间距（$T \to 0$ 时在蒸汽压下为 0.35 nm）都大．

表征一个离子在溶液中的最重要的参数是迁移率，它的定义是

$$\mu = v_d/E.$$

这里，v_d 是在外加电场 E 中的漂移速度．迁移率可从观察离子在两个电极中的飞行时间来测量．一个实验的测量值表示在图 3.16（a）中[112]．迁移率的形式为 $\mu = \alpha\exp(\Delta/k_BT)$，$\Delta/k_B = 8.8$ K 和 8.1 K，分别对应于正与负离子．这表明离子主要被旋子散射，所以它们的平均自由程反比于旋子数，而旋子数近似地以 $\exp(-\Delta/k_BT)$ 而变化．在高压下的测量也证明此结论．不同压力下测量的 μ 表示在图 3.16（b）中．压力增加将增加旋子数，从而减小迁移率．从其斜率推出 Δ 的值随压力增加而减小，这与以前的结果一致．

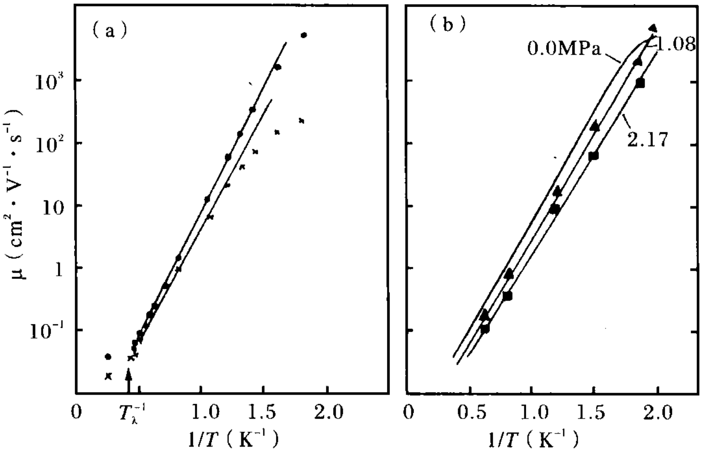


图 3.16

(a) 在 L^4He 中的离子迁移率,(·)为正离子;(×)为负离子;

(b) 在 HeⅡ 中不同压力下正离子的迁移率

在低浓度时离子遵守 Boltzmann 方程. 迁移率和扩散系数之间的关系由经典的 Nernst-Einstein 关系给出

$$D=(k_BT/e)\cdot\mu.$$

式中,e 是电子电荷,从 μ 的测量可推出 D 的值为 3×10^{-5} cm²·s⁻¹,而 ^3He 的 D 为 10^{-3} cm²·s⁻¹. 看来离子的迁移率要小得多. 正如上面所说离子是有结构的,这也间接证实了此结论.

在高电场下观察离子的行为就与上面不同了. 这时离子将产生涡环,而涡环又将捕获离子. 但是在 HeⅡ 中的负离子产生涡环的现象可以被有效地遏制. 只要严格排除 ^3He 杂质,并把压力维持在蒸汽压以上. 这个技术被用来验证 Landau 临界速度 v_c 的存在. Landau 临界速度是指产生旋子对的速度,即 Landau 能谱上旋子部分的色散关系给出的 v_c 值. 用此方法测量的临界速度与压强的关系表示在图3.17中(图中 v_c 以 v_L 表示). 用不同的 Δ, p_0 和 μ 值计算的 v_L 与 p 的理论曲线也同时在图中给出,实验值与理论

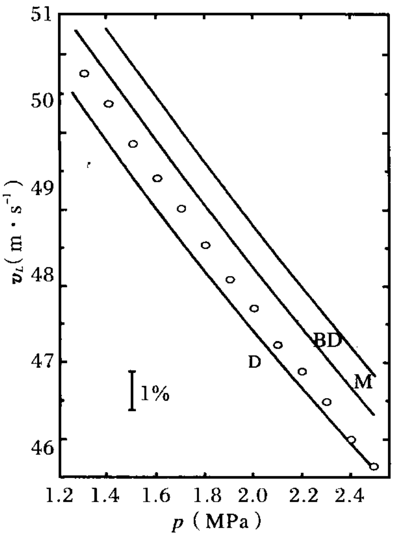


图 3.17　产生旋子的 Landau 临界速度 v_L 与压强 p 的关系

符合得相当好. 顺便提及,其他方法测量的 v_c 均非常小,它们是与涡环的产生或涡线纠结的维持相对应的临界速度.

3.5 气凝硅胶中的^{3}He-^{4}He 混合液

气凝硅胶是一种多孔介质. 在低温技术中用作热绝缘材料. 1987 年美国 Cornell大学低温实验室把液氦充入气凝硅胶中,研究超流特性,发现一些有趣现象. 以后 Penn State 大学的 Chan 用气凝硅胶研究液-汽临界点. 这样从 20 世纪 90 年代开始各实验室开展了大量的研究工作,涉及气凝硅胶中的汽-液相变、^{4}He 超流、^{3}He 超流和^{3}He-^{4}He 混合液性质等[113]. 下面我们介绍一些^{3}He-^{4}He 混合液中的研究工作. 其他方面的工作可从文献[113]中找到.

气凝硅胶(silica aerogel)是一种孔体积极大的多孔玻璃材料,它是由原子尺度细的硅线以杂乱位置内连接组成的. 气凝硅胶中硅所占据的体积与孔的体积之比最小可达 0.2%. 在制备过程中可以控制固体和溶剂的比例,使其孔的体积比从 85%至 99.8%变化. 硅粒子的尺寸相当小,直径约为 1 nm～2 nm. 气凝硅胶中的孔没有特征的孔尺寸. 虽然孔的比例那样高,但它的内连接的性质使它仍保持固体. 它能被高度压缩,但力学性质很好. 图 3.18 给出其结构的一个剖面图,对孔和硅所占体积之比可略见一斑. 注意图中是一个剖面,从三维空间看,硅粒子是内连接在一起的.

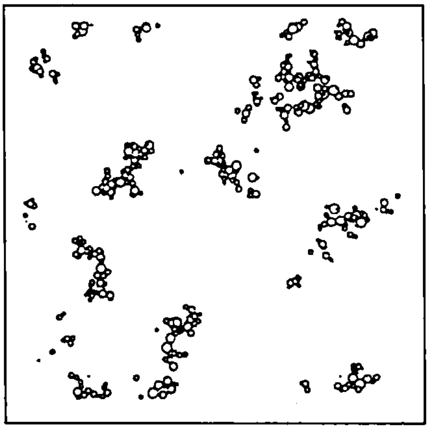


图 3.18 气凝硅胶的一个 15 nm 薄片的结构图,正方体边长 210 nm

如果把^{3}He-^{4}He 混合液放在 98%孔体积的气凝硅胶中,用扭摆技术测量混合液的相图. 结果发现非常有意思的相边界的移动. 实验得出的相图在图 3.19 中以实的黑点给出. 实线是大块液体的相图. 超流转变原来只到 0.87 K,即三临界点处,下面是相分离线. 但现在在气凝硅胶中的混合液,它的超流转变线一直延伸下

去直至绝对零度.两相共存范围被完全包进了相图的超流部分内.

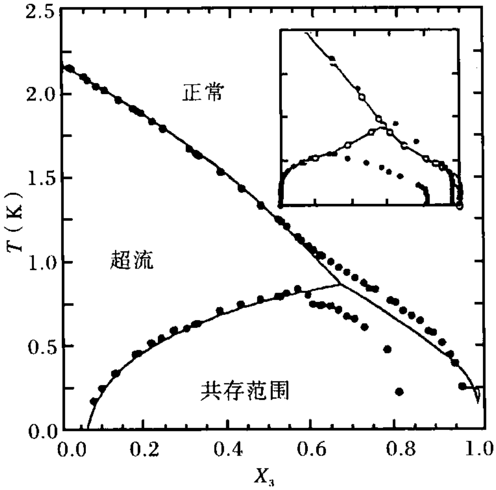


图 3.19　^{3}He-^{4}He **混合液处于** 98%**孔体积的气凝硅胶中的相图**

$X_3 = N_3/(N_3 + N_4)$

在高^{3}He浓度区域,如果没有气凝硅胶,不可能存在超流液体.但在气凝硅胶中的高^{3}He浓度的混合液却存在超流液体.其原因是,^{4}He原子的零点运动要比^{3}He原子的小,在氦与硅之间存在范德瓦尔斯吸引力.这对^{4}He原子是有利的.所以^{4}He原子会从混合液中出来吸附到硅粒子连接的线上形成一类固体层,像^{4}He的吸附膜中情况一样.当第一层固体层完成后,^{4}He原子仍然会累积到硅粒子线上去而形成富^{4}He的膜,超流转变就是在此层膜中发生的.

上述实验结果也引起理论家的兴趣.有人用关联的无规化学势模型,模拟了气凝硅胶的内连接,得到一个混合液相图与实验导出的非常类似.这表示在图3.19中的右上角.图中黑点是理论计算值.

在高^{3}He浓度的新超流相甚至在密度低得多的气凝硅胶中也能出现.图3.20给出了99.5%孔体积的气凝硅胶中的比热测量结果.下面一个图3.20(b)是大块^{3}He-^{4}He混合液的比热测量值,用于与图3.20(a)作比较.在大块液体中比热上只出现一个陡的不连续,这代表发生了相分离.而在气凝硅胶中混合液的比热测量显示,相分离的不连续仍然存在,但已加宽了.另外还有一个与超流转变相联系的比热峰,在图中已标出.这个峰在相同的浓度的大块液体中是不存在的.

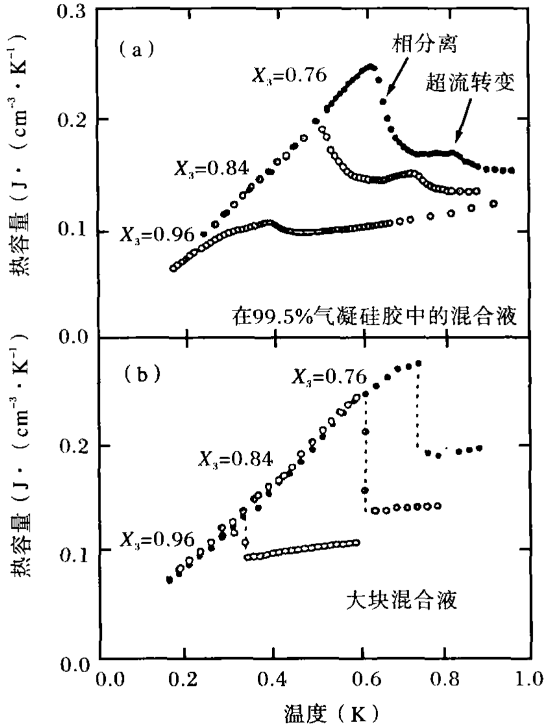


图 3.20 在富^{3}He 混合液中的比热

(a) 99.5%孔体积的气凝硅胶；(b)大块液体

在实验上还发现另一个现象，用 87%孔体积的气凝硅胶测量高^{3}He 浓度混合液的比热及 ρ_s/ρ，没有发现上述的两个转变，只有一个转变，是否孔体积小了以后又转变到大块液体的混合液相图了，这需要进一步的实验工作来鉴别.

气凝硅胶中液体性质的研究刚刚开始，但已引起了人们的重视. M. H. W. Chan 因此而得了 21 届国际低温物理大会的 London 奖. 气凝硅胶中的硅粒子作为稀释猝灭杂质对液体性质上的影响还有很多工作可做，预计在将来会有更多的有趣现象出现.

第4章　量子固体

4.1　固氦的相图

固体^{4}He存在三个同素异性体.它们的晶格结构分别为体心立方(bcc)、六角密堆(hcp).面心立方(fcc).在 pT 图上的位置表示在图4.1中.

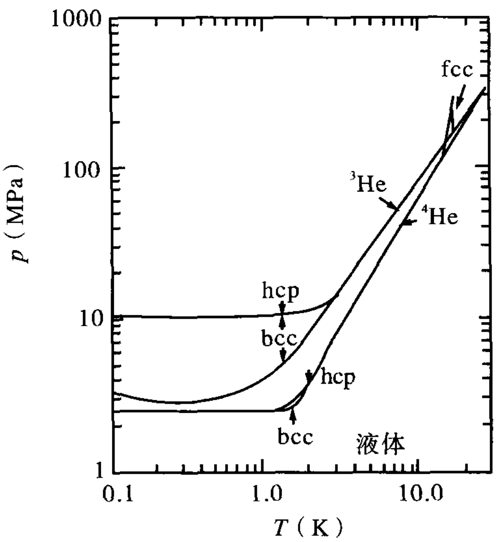


图4.1　^{3}He和^{4}He相图

hcp相发现最早,1938年Keesom和Taconis用X射线衍射得知此相.其后在1950年Henshaw在多晶样品上用中子衍射再次肯定了此相为hcp结构.

从hcp相向fcc相的转变是Dugdale和Simon于1953年测量固体^{4}He的比热时发现的,并测量了转变时的潜热为0.33 J·mol^{-1},是一个一级相变.1961年Mills和Schuch用X射线衍射实验得到此固相的结构为fcc.

固体^{4}He的bcc相发现最晚,可能是由于它在相图上占据的面积太小的缘故.此相是在1961年由Vignos和Fairbank测量固体^{4}He的纵向声波时发现.1962年Schuch和Mills用X射线定出其结构为bcc.

固体^{4}He的hcp相和fcc相的性质类似,但bcc相的性质与上述两相存在较大差别.

固体^{3}He同样存在三个固相,它们在 pT 图上的位置和晶格结构也表示在图

4.1 中.

fcc 相是由 Schuch 和 Mills 于 1961 年用 X 射线实验首先得到的. 和^{4}He 一样, fcc 相是^{3}He 在高压、高温下的稳定相. fcc 相和 hcp 相的分界线在 pT 图上的位置由 Dugdale 和 Franck 在 1964 年用比热测量定出.

^{3}He 的 hcp 相和 bcc 相的晶格结构在 1958 年就由 Schuch, Grilly 和 Mills 用 X 射线测定的. 但这两相的分界线位置则是由 Grilly 和 Mills 在 1959 年测量熔化时的体积变化而首次得到了温度为 3.15 K 的一点, 其后用比热与磁测量得到了整个分界线.

^{3}He 的固相和^{4}He 的固相在性质上比较类似. 固体^{3}He 的 bcc 相占据面积比较大, 因而可在更宽的温度和压力范围内来研究 bcc 相的性质.

固体^{3}He 的 bcc 相中, 摩尔体积的等值线几乎和温度平行, 所以实验中给出摩尔体积也就代表固相所处的压力范围. 压强从 10 MPa 变到 3.6 MPa, 摩尔体积从 20 cm^3 · mol^{-1} 变到 24 cm^3 · mol^{-1}.

在固体^{3}He 中温度低至 1 mK 以下将发生自发核磁有序. 发生相变的温度 T_N 与压强 p 的关系表示在图 4.2 中. 具体的磁有序温度为: p = 熔化压, $T_N = 0.931$ mK; $p = 9.1$ MPa, $T_N = 0.526$ mK. 在图 4.2 中同时也给出了超流^{3}HeA 和^{3}HeB 的区域.

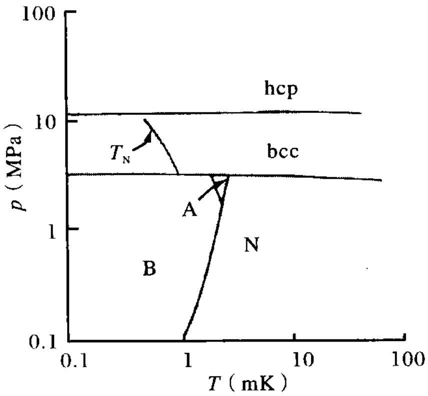


图 4.2 固体^{3}He 核磁有序的相变线位置(T_N)

4.2 晶体中的量子效应

普通的晶体是由其粒子在晶格位置附近作振动运动所表征的. 这是一种准经典图像, 因粒子属于确定的位置而可以被区分. 在完全的量子描述中, 相同粒子是不可区分的. 但准经典图像的精度相当高, 因为在绝大多数晶体中量子效应很弱.

量子效应大小的判据是零点振动幅值与晶格参数之比, 如果此值很小, 准粒子

图像是适用的.

但也存在另一类晶体,它们为数不多,其行为不能用准经典图像描述,我们称这类晶体为量子晶体,固氦是其中最好的代表.在量子晶体中它们的零点振动幅值反常地大,晶格参数比此幅值仅大几倍,这样粒子有相当大的概率隧穿至邻近的晶格位置.所以平移运动将与振动运动叠加,导致这类晶体要用量子力学不可区分的、退局域粒子的图像来描述.这与量子液体中的情况有些类似.

下面我们考虑量子效应大小的定量判据.量子效应的相对大小是由一个无量纲的参数来定义的,即

$$\Lambda' \approx \overline{u_0^2}/a^2.$$

这里,$\overline{u_0^2}$是零点振动振幅的平方平均值,a 是晶格参数.使用测不准关系和线性谐振子的能量,可以把$\overline{u_0^2}$写成

$$\overline{u_0^2} \approx \hbar/m\omega.$$

其中,m 是粒子的质量,ω 是振子的频率.ω 与弹性力系数的关系为:$\omega=\sqrt{\dfrac{A}{m}}$.这里,$A$ 可看成把粒子保持在平衡位置的“弹簧”的有效硬度.它可用粒子之间相互作用的能量 U 来表示,即

$$A \approx U/a^2.$$

把上述这些关系代入 Λ'的表达式可得

$$\Lambda' \approx (\hbar/a)(mU)^{-\frac{1}{2}}. \tag{4.1}$$

上式即为 de Boer 的量子参数形式.从公式中可知那些质量最轻、相互作用最弱的粒子有最大的 Λ'值.把有关数值代入可得以下几种晶体的 Λ'值.

^3He	^4He	H_2	Ne
0.5	0.4	0.3	0.1

其他晶体的 Λ'值非常小.

如果用 Lenard-Jones 势中的量表达量子效应的强弱,Λ'的表达式可写成

$$\Lambda = \frac{h}{\sigma\sqrt{m\varepsilon}}, \tag{4.2}$$

σ 和 ε 从 Lenard-Jones 势中得到

$$U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right].$$

Λ 和 Λ'仅差一个常数.对几种晶体的具体数值为

^3He	^4He	H_2	D_2	Ne
3.1	2.7	1.7	1.2	0.6

此数值在下面我们要用到.

我们从(4.1)式可以得到 Λ'或 Λ 与压力的关系.邻近两个粒子之间的相互作用能量 U 依赖于它们之间的距离,压力增加,a 将减小,而 U 增加. Λ'由 Ua^2 决定,因为减小距离使 U 的增加比 $1/a^2$ 要快得多,所以压力增加 Λ'或 Λ 将减小.因而要观察量子晶体中的量子效应应在最小的压力下来做,比如在熔化曲线附近.

假如一个量子晶体是由一类粒子组成,那么隧穿过程就不能直接观察,因为它们代表相同粒子的互换.但是如果隧穿粒子在某些方面与其他粒子不同,则粒子的退局域将引起能观察到的新现象.

在量子晶体中有两类与粒子的退局域相关的现象.第一类是纯^{3}He 作样品,晶体中的粒子是相同的,但它们具有非零的核自旋,因而在自旋投影上它们可以不同.粒子的退局域将引起核自旋的直接交换相互作用,由此引起的^{3}He 晶体的核磁性.

第二类现象是与晶体中的杂质和任何点缺陷相联系的.这在纯的^{4}He 晶体中可以观察到.但对^{3}He 的情况就比较复杂,因为两类现象紧密相关.

对上述两类分别在^{4}He 晶体和^{3}He 晶体中出现的现象下面作一介绍.

4.3　固体^{3}He 中的核磁有序

4.3.1　核自旋的交换相互作用

在量子晶体中可以发生两粒子、三粒子和四粒子由于隧穿而互换位置的过程,这表示在图 4.3 中[114].在互换过程中粒子的坐标改变,但自旋投影保持不变.^{3}He 晶体中的粒子是全同的,所以要提哪个粒子处在某给定晶格位置是没有物理意义的.但由于^{3}He 有核自旋,所以隧穿互换可以表示为对应格点位置的自旋互换,也就是可表示成自旋的交换相互作用.对自旋为 1/2 的粒子,这类相互作用的哈密顿可用 Dirac 算符表示

$$P_{ij}=\frac{1}{2}+2\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_j,$$

代表位置 i 上的自旋 $\boldsymbol{S}_i$ 与 j 上的自旋 $\boldsymbol{S}_j$ 的交换.哈密顿量与具体隧穿过程有关.如果是最近邻两粒子交换过程(图 4.3 中的(a)),则

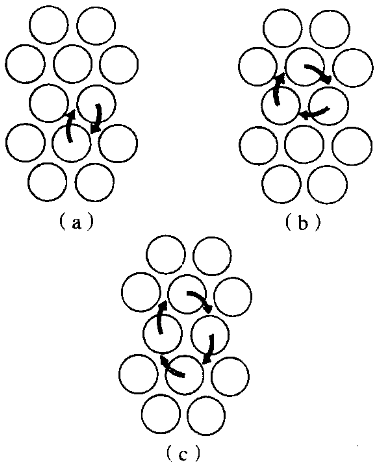


图 4.3　量子晶体中发生的两粒子、三粒子和四粒子的隧穿互换

$$\mathscr{H}^{(2)} = -J^{(2)}\sum_{ij}P_{ij} = -J^{(2)}\sum_{ij}\left(\frac{1}{2}+2\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_j\right).$$

三个位置 i,j,k 的自旋环形交换(图 4.3(b))的算符 P_{ijk} 可写成

$$P_{ijk} = P_{ij}P_{jk} = \left(\frac{1}{2}+2\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_j\right)\left(\frac{1}{2}+2\boldsymbol{S}_j\boldsymbol{S}_k\right)$$
$$= \frac{1}{4}+\boldsymbol{S}_j\boldsymbol{S}_k+\boldsymbol{S}_k\boldsymbol{S}_i+\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_j-2i\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_j\times\boldsymbol{S}_k.$$

三粒子交换的哈密顿为

$$\mathscr{H}^{(3)} = -J^{(3)}\sum_{ijk}(P_{ijk}+P_{ijk}^{-1})$$
$$= -J^{(3)}\sum_{ijk}\left(\frac{1}{2}+2\boldsymbol{S}_j\boldsymbol{S}_k+2\boldsymbol{S}_k\boldsymbol{S}_i+2\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_j\right).$$

与上类似四粒子交换的哈密顿为

$$\mathscr{H}^{(4)} = -J^{(4)}\sum_{ijkl}(P_{ij}P_{jk}P_{kl}+h.c.)$$
$$= -4J^{(4)}\sum_{ijkl}\Big[(\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_j)(\boldsymbol{S}_k\boldsymbol{S}_l)+(\boldsymbol{S}_j\boldsymbol{S}_k)(\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_l)$$
$$-(\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_k)(\boldsymbol{S}_j\boldsymbol{S}_l)+\frac{1}{4}(\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_k+\boldsymbol{S}_j\boldsymbol{S}_l+\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_j+\boldsymbol{S}_k\boldsymbol{S}_l+\boldsymbol{S}_j\boldsymbol{S}_k$$
$$+\boldsymbol{S}_l\boldsymbol{S}_i)+\frac{1}{16}\Big].$$

决定交换常数 $J^{(2)}$，$J^{(3)}$，$J^{(4)}$ 和 $J^{(n)}$ 的符号有一个简单规则：

n = 偶数，$J^{(n)}<0$，反铁磁有序，

n = 奇数，$J^{(n)}>0$，铁磁有序.

以上仅考虑自旋本身，没有考虑自旋体系与晶格振动自由度的耦合.

到底哪一类交换过程在^{3}He 晶体中起主要作用，这决定于晶体的结构、晶体的密度等因素. 主要要根据实验事实来计算交换作用. 在^{3}He 晶体中提出的几种模型均是以上面提出的思想为依据的，下面我们将会提到.

4.3.2 固体^{3}He 的高温性质

本小节讨论的高温性质是指固体^{3}He 中核自旋自发磁有序温度以上的性质. 实验上测量的性质分两类，一类是热力学性质，包括比热、磁化率和压强 $p(T,H)$ 等；另一类是 NMR 测量.

核磁共振实验主要测量自旋扩散系数 D、纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2. 它们将给出交换相互作用常数 J 的信息.

核磁化强度分量、T_1、T_2 和 D 在 NMR 实验测量中主要由自旋-自旋相互作用的性质和大小直接决定. 如果粒子退局域的过程不存在，这个相互作用的唯一形式是偶极-偶极相互作用. 它的特征能量为 $\mu^2/a^3\approx10^{-7}$ K 的量级，这里 μ 是核磁矩. 事实上，这个数值是观察到的交换相互作用的本征的较低极限. 如果上述的 $J^{(2)}$，$J^{(3)}$ 和 $J^{(4)}$ 小于 10^{-7} K，那么交换相互作用就可忽略. 但是如果存在更强的交换相互作用，则偶极-偶极相互作用就会起重要作用. 任何交换相互作用的哈密顿是和总自旋算符交换的，所以仅由交换相互作用引起的过程不能改变总磁化强度，因而不会改变弛豫时间.

我们先看自旋扩散系数 D 的测量. 自旋扩散是在不改变总磁化强度条件下，自旋空间中磁矩传输的一个过程. 因而 D 由较强的一个交换相互作用引起. 令 $1/\tau_c$ 为某个格点上的自旋由于与近邻发生交换相互作用引起的自旋反转过程的频率，则时间 τ_c 等于 $\hbar/J$ 的量级，这里 J 是粒子交换常数的最大的量级. 过程中的每一个均是自旋投影量子传输到一个晶格参数的距离，所以

$$D\approx a^2/\tau_c\approx a^2J/\hbar.$$

此式在相当低的温度是有效的，当温度升高，粒子退局域的热激活机制比隧穿交换过程更重要，这时就是普通晶体的特征了. 与此相应的扩散系数同样也是上述的形式，即

$$D\approx a^2/\tau_c(T),$$

但此处 $\tau_c(T)$与 T 的关系呈指数形式

$$\tau_c(T) \propto \exp(\varepsilon/T),$$

这里,ε 是激活能.

实验上测量的自旋扩散系数 D 表示在图 4.4 中.在高温 D 随 T 的降低指数下降,对应于热激活的扩散.在低温区域,对大的摩尔体积扩散系数与温度无关.这个常数值可用来计算由粒子退局域引起的交换相互作用.$D\approx10^{-8}\,\mathrm{cm^2\cdot s^{-1}}$,则 $J\approx10^{-4}$ K,它超过了偶极-偶极相互作用的特征能量.从图中还可看到 D 随摩尔体积的减小而迅速下降,也就是说 J 随压强增加而减小.这和前面第二节中讲到的原则是一致的.

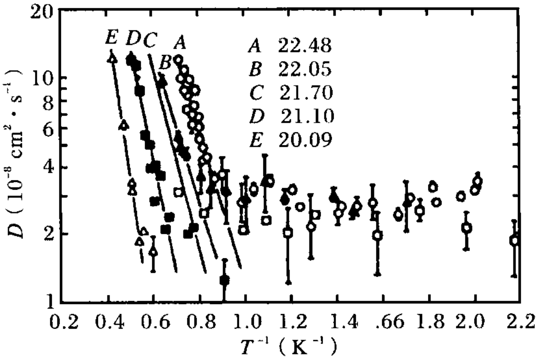


图 4.4　固体^{3}He 的自旋扩散系数,图中数值表示摩尔体积($\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$)

上述实验数据表明在^{3}He 晶体中发生的核自旋的交换相互作用对最大的摩尔体积达到 10^{-4} K 量级的大小.

弛豫时间 T_1 和 T_2 的测量也给出相同的结论.由于交换相互作用不能引起弛豫,弛豫只能由偶极-偶极相互作用引起,但交换相互作用能强烈影响弛豫时间.由于自旋-晶格弛豫时间 T_1 比较复杂,下面我们仅给出自旋-自旋弛豫时间 T_2 的实验结果和讨论.由几个作者在不同摩尔体积下测量的 T_2 与温度的关系在图 4.5 中给出,图中数据包括 bcc 和 hcp 两个固相的,T_2 与温度的关系与 D 类似,这可从下面的分析看出.

一个给定的自旋与它周围的偶极-偶极相互作用可看成是一个有效的偶极场 $H_d=\mu/a^3$ 作用在该自旋上.在 H_d 的场中自旋以 $\omega_d\approx\mu H_d/\hbar\approx\mu^2/\hbar a^3$ 进动,T_2 由下式给出

$$T_2^{-1}\approx\omega_d^2\tau_c.$$

所以 T_2 与 D 一样,与交换时间 τ_c 成反比. 从 T_2 的测量同样可得 τ_c 从而给出交换作用常数 J 的数值,与 D 的测量结果符合.

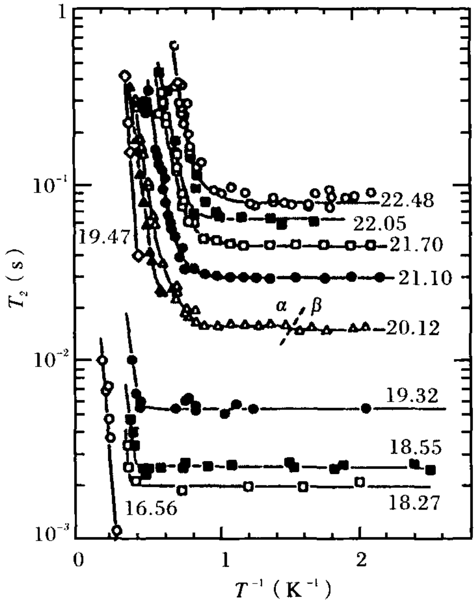


图 4.5　不同摩尔体积下测量的 T_2 与温度的关系

在核磁有序温度以上的热力学性质测量包括比热、磁化率等. 为了了解实验上测量的数据,我们先不涉及具体的物理机制,从自由能的展开得到各个物理量,再和实验数据来比较[115].

在磁场 H 中,配分函数可写成

$$Z = \mathrm{tr}e^{-\beta H};\ H = H_{ex} + H_Z.$$

H_{ex}是交换哈密顿,$H_Z = -\gamma\hbar\sum_i \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{H}$ 是 Zeeman 哈密顿. 用 β 展开指数因子,然后取对数得到自由能

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta}\ln Z \\ &= -\frac{N}{\beta}\Big[\ln 2 + e_2 \cdot \frac{\beta^2}{8} - e_3 \cdot \frac{\beta^2}{24} + \cdots \\ &\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{\gamma\hbar}{2}H\beta\right)^2\left(1 + \Theta\beta + \alpha_2\frac{\beta^2}{8} + \cdots\right) \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{12}\left(\frac{\gamma\hbar}{2}H\beta\right)^{4}(1+a_{21}\beta+a_{22}\beta^{2}+\cdots)+\cdots\Big].$$

上面的展开式中的系数并未很好定义过，只是系数 e_2，e_3 和 Θ 常在实验中引用.至于系数 α_2，a_{21}和 a_{22}在实验上从未测量过.

上面的展开是基于交换哈密顿能正确描述强局域的固体^{3}He 的自旋性质.精确地说，它要求：在每个位置局域一个原子；交换速率与零点运动能量相比是非常小的；基态空位或热激活空位的浓度可忽略.

以上的假设在高密度固体(hcp 和 fcc)中是最有效的，但接近熔化曲线的 bcc 相没有很好证明.

上述 F 的展开式对交换哈密顿的具体形式没有做任何假设.我们从此展开式可得到相应的物理量.在零磁场下的熵为

$$\begin{aligned}S&=-\frac{\partial F}{\partial T}\\&=Nk_{B}(\ln 2-e_{2}\beta^{2}/8+e_{3}\beta^{3}/12+\cdots).\end{aligned}$$

在零场下的比热

$$\begin{aligned}c_V&=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\\&=\frac{Nk_B}{4}(e_2\beta^2-e_3\beta^3+\cdots).\end{aligned}$$

在零场下的磁化率

$$\begin{aligned}\chi^{-1}&=-\frac{V}{\mu_0 k_B}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial H^2}\right)^{-1}\\&=c_1^{-1}(T-\Theta+B/T+\cdots),\end{aligned}$$

其中

$$B=\Theta^2-\frac{\alpha_2}{8},$$

$$c_1=\frac{\mu_0 R}{V}\left(\frac{\gamma\hbar}{2k_B}\right)^2.$$

式中，V 为比体积，R 是气体常数，μ_0 为真空磁导率，$\gamma\hbar/2k_B$ 为 Zeeman 劈裂 ($\mathrm{mk}\cdot\mathrm{T}^{-1}$)，$c_1$ 和 χ 是无量纲的 MKS 单位.

压强可表示为

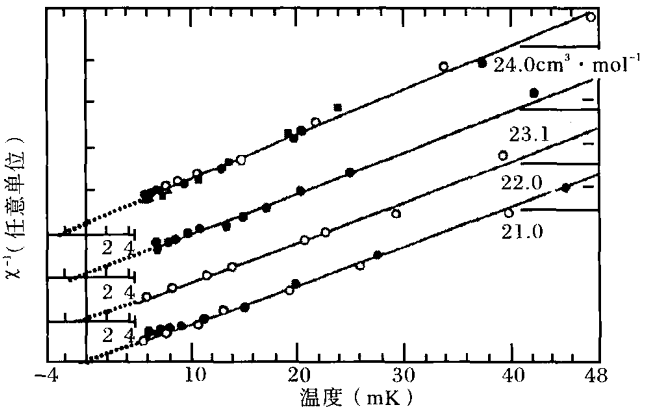
$$\begin{aligned}p&=-\frac{\partial F}{\partial V}\\&=(e'_2\beta/8-e'_3\beta^2/24+\cdots)\\&\quad+(\gamma\hbar H\beta/2)^2(\Theta'/2+\alpha'_2\beta/16+\cdots).\end{aligned}$$

式中，e'_2，e'_3，Θ'和α'_2表示对摩尔体积 V 的微商.

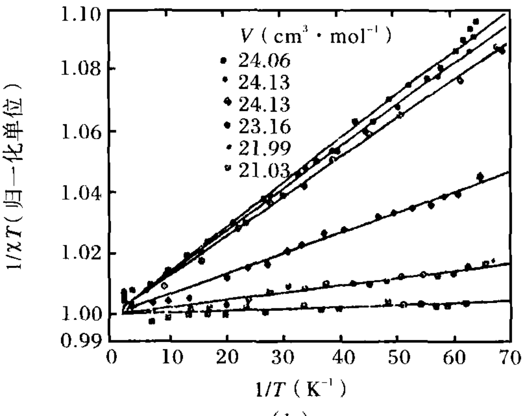
^{3}He 固体的磁化率测量采用 SQUID 和 NMR 技术，用零场极限与理论公式比较

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{c_1}\left(T - \Theta + \frac{B}{T}\right).$$

Kirk 等的测量表示在图 4.6(a)中[116]. 可明显看出 Θ 为负值. 但早期测量的 Θ 值偏高，在 $-3.3 \leqslant \Theta \leqslant -2.6$ mK. 较正确的值在图 4.6(b)中给出[117]，$\Theta = -1.53$ mK(24.06 cm^3 · mol^{-1})；$\Theta = -0.76$ mK(23.16 cm^3 · mol^{-1}).



(a)



(b)

图 4.6

(a) ^{3}He 固体的 χ^{-1} 与 T 的关系；(b) 较好的测量值

详细的测量还可给出 B 的值，如 Prewitt 等得到 $B = -2.7(\text{mK})^2$. 因在拟合

数据时需用三个参数 Θ，B 和 c_1，所以 B 值的精度不会好于 50%.

Θ 为负值表明在低温下将发生反铁磁转变.常规的理论是 Heisenberg 反铁磁模型，但 B 值为负表明与 Heisenberg 模型相违背.因为此模型给出

$$B = \sum_n (Z_n/2)J_n^2.$$

式中，Z_n 是第 n 个近邻的数目，J_n 是第 n 个近邻之间的相互作用，此式表明$B>0$.

图 4.7 给出固体^{3}He 的低温范围的磁化率与 Curie-Weiss 定律的比较.按 Heisenberg 模型 B 为正，与 Curie-Weiss 定律的偏离是向下(减小)，如图中以 $KNiF_3$ 所代表的；但固体^{3}He 与 Curie-Weiss 定律的偏离是向上(增加).把磁化率的展开式换一个写法

$$\frac{\chi(T-\Theta)}{c_1} = 1 - \frac{\chi B}{c_1 T},$$

B 为正，偏离是减小的；B 为负偏离增加.

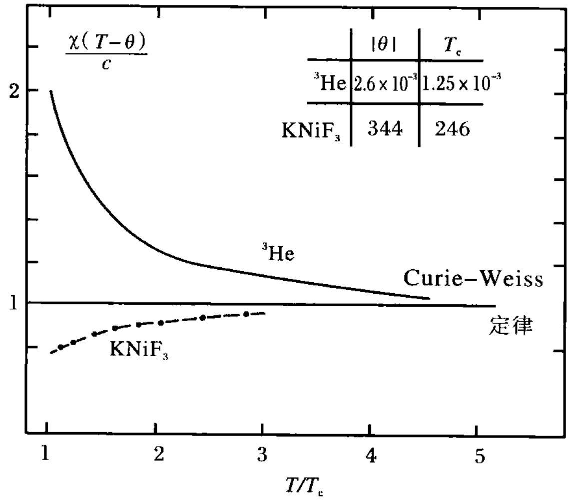


图 4.7　固体^{3}He 中的磁化率与 Curie－Weiss 定律的偏离

比热测量可得到 e_2 和 e_3 的值，再与 Heisenberg 模型进行比较.在较高温度范围，如 20 mK～50 mK 可用 $c_V \approx \frac{R}{4} \cdot \frac{e_2}{T^2}$ 拟合，得 e_2 的值；在较低温度范围，如 2 mK～20 mK 发现与 $c_V T^2$ 为常数有偏离，这应是 e_3 项的贡献，用

$$c_V(T) \cdot T^2 = \frac{R}{4}\left(e_2 - \frac{e_3}{T}\right),$$

求得 e_3 的值. 几个实验的测量值在图 4.8 中给出. 得到 $e_2 \approx 6.58\ (\mathrm{mK})^2$；$e_3 = 3.5 \sim 25\ (\mathrm{mK})^3$，$e_3$ 的值各实验得到的比较分散，但有一点是一致的，即均为正值. 这又与 Heisenberg 模型矛盾，后者 e_3 应是大的负值.

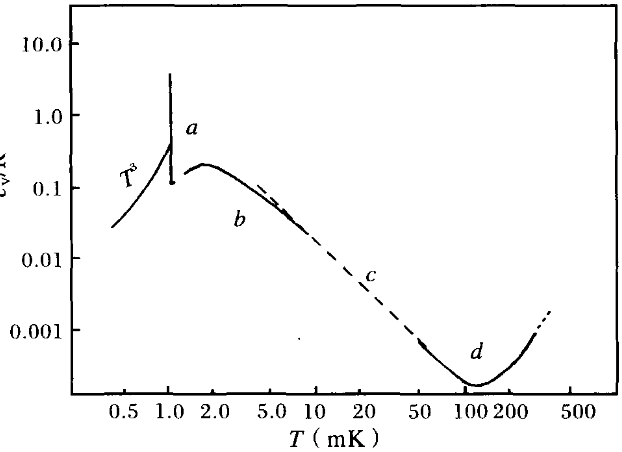


图 4.8　固体^{3}He 的比热

a，b，c，d 分别为四个组的测量值，$T > 100$ mK，$c_V \propto T^3$ 为声子贡献

压强的测量可在零磁场和有磁场情况下测量. 在 $H = 0$ 时，$p \approx e'_2 \cdot \frac{\beta}{8}$，由此可得 $\frac{\partial e_2}{\partial V}$. Panczyk 等测量了 13 mK $< T <$ 100 mK 之间的压强，得到 $e_2 = 5.14(V/24)^{36.26}(\mathrm{mK})^2$，在熔化曲线上 $V = 24.2\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$，代入得 $e_2 = 6.95\ (\mathrm{mK})^2$. 这与比热测量得到的值还是符合的.

Kirk 等和 Van Degrift 等测量了压强与磁场、温度的关系. 这时可用 $p = e_2 \cdot \frac{\beta}{8} + (\gamma \hbar H\beta/2) \cdot \frac{\Theta'}{2}$ 拟合，从 $\partial e_2/\partial V$ 和 $\partial \Theta/\partial V$ 积分，可得 Θ 的值. 在不同磁场下压强与温度的关系测量之一表示在图 4.9 中.

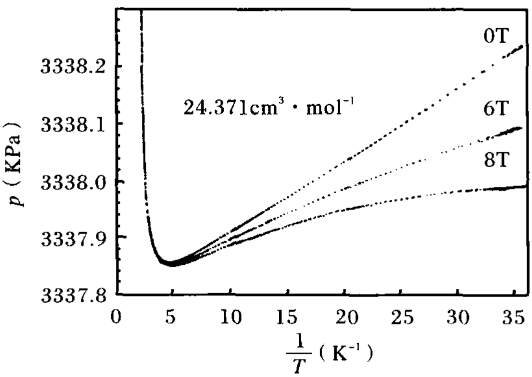


图 4.9　不同磁场下测量的压强与温度的关系

以上两个组测量的 $p(T,H)$和从此得到的 Θ 值表示在图 4.10 中，以实心符号表示，其他用空心符号表示的 Θ 值是用静态磁测量和 NMR 技术得到的，同样也在图 4.10 中给出．从拟合曲线可清楚看出 Weiss 温度 Θ 与摩尔体积的关系．

高温性质的测量为^{3}He 固体中核磁有序的理论提供了很多讯息．常规的 Heisenberg最近邻反铁磁（HNNA）模型不适合于^{3}He 固体，必须建立新的模型．同时 NMR 测量给出了交换作用常数的值为 10^{-4} K 量级，这也给理论计算提供了重要的依据．在图 4.11 中给出了交换常数 J 与摩尔体积的关系，图中除了 NMR 测

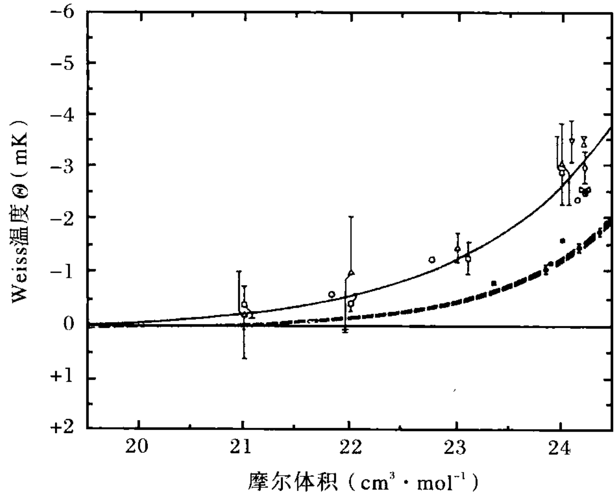


图 4.10　不同方法测量的 Θ 值与摩尔体积的关系

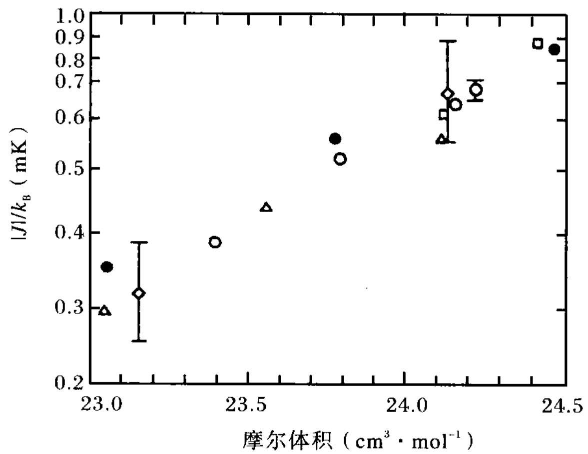


图 4.11　用不同实验手段得到的 J 与摩尔体积的关系

量(△)外,还有从比热测量(•,□)、磁化强度测量(◇)和压力测量(◦)得到的 J 值.从各种实验推出的 J 值是很一致的.

4.3.3 固体^{3}He 中的核磁有序相变

按上述实验上测量的高温数据,从 Heisenberg 最近邻反铁磁体(HNNA)模型对 bcc 晶格可预测反铁磁转变温度 $T_N \approx 2.75J^{(2)}$. 如取 $J^{(2)}=0.75$ mK ($24.2\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$),则 $T_N \approx 2.1$ mK.在较早的实验中温度降至 2 mK 并未观察到磁有序转变.

直至 1974 年 Halperin 等[118]测量熔化压下的固体的熵,发现在 $T=1$ mK 有一个熵的突降,肯定了磁相变为一级相变.以后经多人用多种方法测量了在熔化压平面内的磁相变图,这表示在图 4.12 中,发现存在两个相,一个在低场下,称为低场相,用 LFP 代表;另一个出现在较高磁场下,称高场相,用 HFP 代表.图中 PP 表示顺磁相.图 4.12(a)给出磁场 $B=10$T 的相图,而(b)是低场相的放大图[119].为了进一步研究相变的性质,人们测量了压强、磁化强度和比热等.肯定从 PP 至 LFP 是一个一级相变,并给出相边界,在 $B=0$,$T=0.932$ mK 和 $B=0.4531$T 以下.在图 4.13 中给出了两个磁场下的熵变化.$B=0.266$T 的曲线在 LFP 相中,而 $B=0.495$T 已在 HFP 相中了.在 $B=0$ 的转变处,S 从 $0.62R\ln 2$ 降至 $0.18R\ln 2$,损失了 70%的熵.这样一个熵的下降是相当大的.

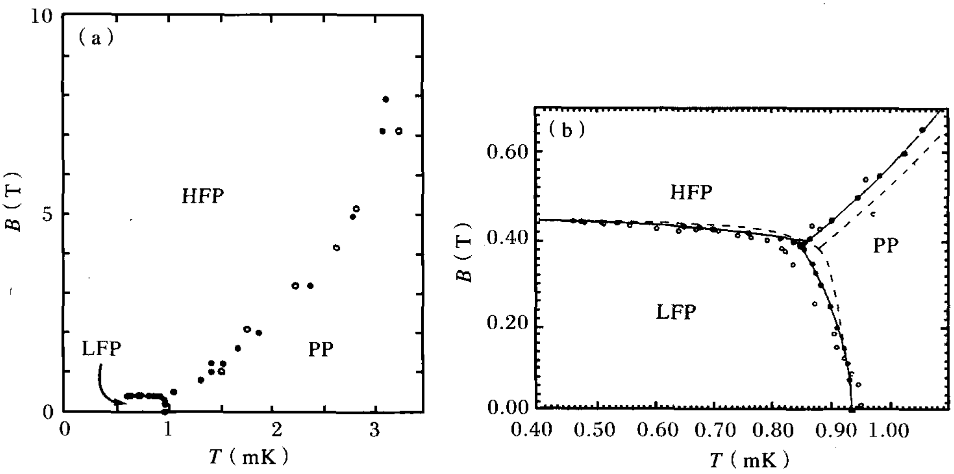


图 4.12

(a) 在 $V=24.2\ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$时的固体^{3}He 磁相图;(b) 低场相的放大图

在一级相变处磁化强度也将有一个突变，对不同摩尔体积测量的 M - T 关系在图 4.14 中给出. ΔM 随着压强的增加(摩尔体积的减少)而增加.

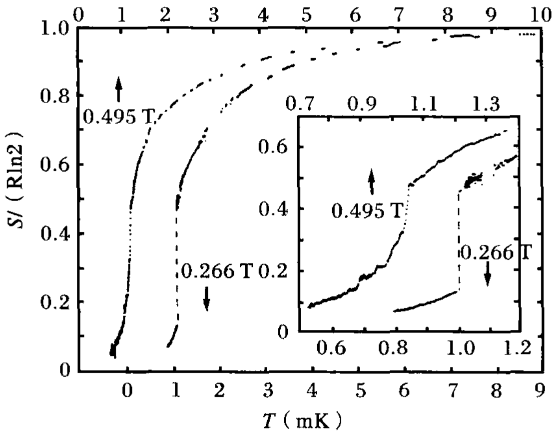


图 4.13　在熔化压下不同磁场时固体^{3}He 的熵

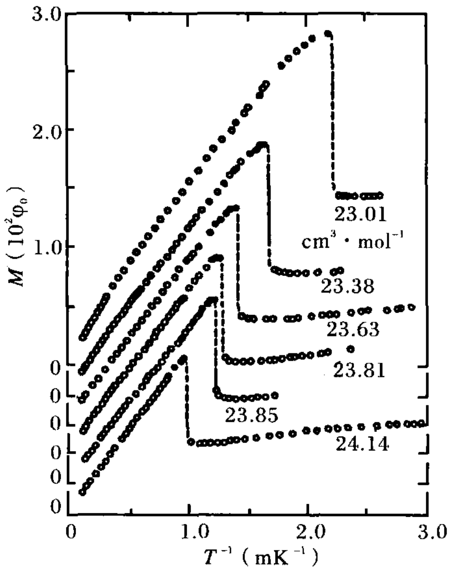


图 4.14　固体^{3}He 的磁化强度与温度的关系

顺磁相至高场相的相变性质经历从一级相变至二级相变的过渡. 三相共存点的温度为 0.83 mK，磁场为 0.40 T. 从三相点至磁场 $B=0.65$ T 之间是一级相变，而 $B=0.65$ T 以上为二级相变. 二级相变的确认由比热测量给出，图 4.15 为 $B=0$

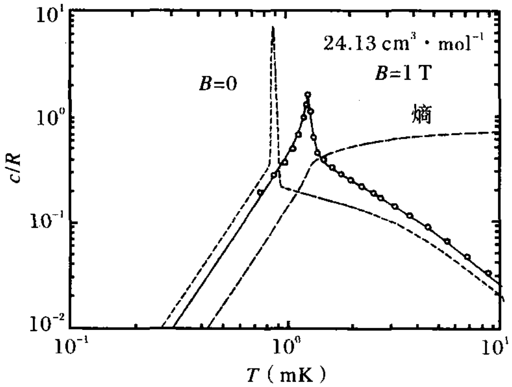


图 4.15　两个不同磁场下的比热曲线

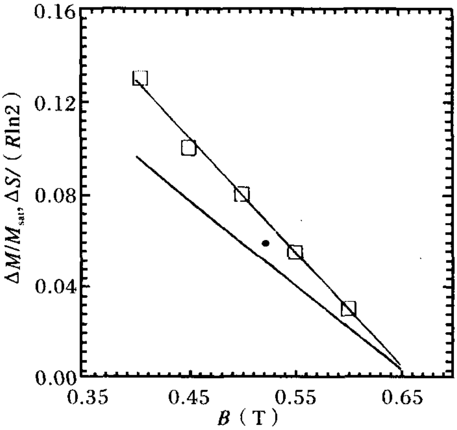


图 4.16　高场相与顺磁相的相变曲线上一级和二级相变过渡点的确定

和 $B=1$ T下的比热. 在1 T磁场下,熵曲线是连续的,但比热存在一个跳跃.

一级相变和二级相变过渡点比较精确的位置是由$p(T,H)$测量给出的[119],推出不同磁场下的ΔS和ΔM值在图4.16中给出. 其中的一个点是由其他人测量的. 顺磁相与高场相的相变曲线只测到10 T,从理论预测当磁场足够高时,HFP-PP相变曲线要回到$T=0$ K. 预计在$V=24.2\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$,即熔化压的压力下,$B=20$ T. 对极低温实验而言,这个磁场有点高. 虽然现在已能得到20 T的超导磁体,但体积太大. 不过可以采取另外的途径来证实此想法.

磁有序的温度T_N随压力的增加而降低. 这在图4.17中给出[120]. 在5.57 MPa左右,$T_N\approx0.3$ mK. 我们在前面提到有人测了9.1 MPa,$T_N\approx0.5$ mK. 结果不太一致,可能还需更多的实验来确定T_N与压强(或摩尔体积)的关系. 但有一点是肯定的,随压强增加,T_N将下降.

这样可以在较高压强下来测量HFP-PP的相变曲线,预料回到$T=0$时的磁场要低得多. 日本东京大学的Fukuyama等在$V=22.69\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$测量的HFP-PP相图表示在图4.18中,在$B=5.3$ T时回到了$T=0$ K. 这对理论计算是一个很重要的信息.

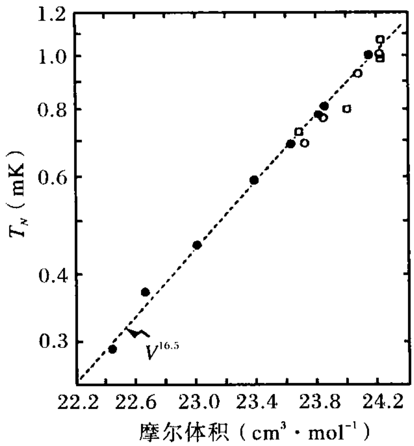


图4.17 在$B=20$ mT用SQUID磁强计测量的T_N与摩尔体积的关系

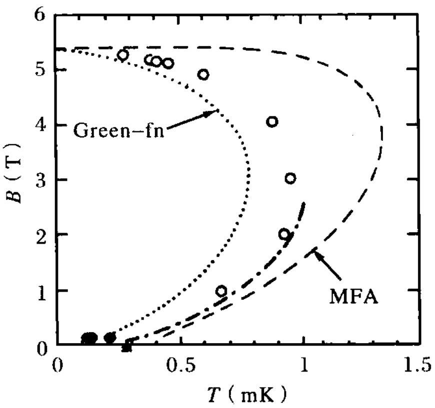


图4.18 在$V=22.69\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$测量的HFP-PP相图

4.3.4 有序相的磁结构

低场相的磁结构起初认为可能是正常的反铁磁结构(NAF),即自旋向上的铁

磁平面和自旋向下的铁磁平面交叉延伸至整个晶格. 但 1980 年做了 NMR 测量，发现必须用上上下下的结构才能解释 NMR 谱. 1985 年中子散射实验证实此结构，一般用符号 uudd 或 U2D2 来表示此磁结构，这表示在图 4.19 中.

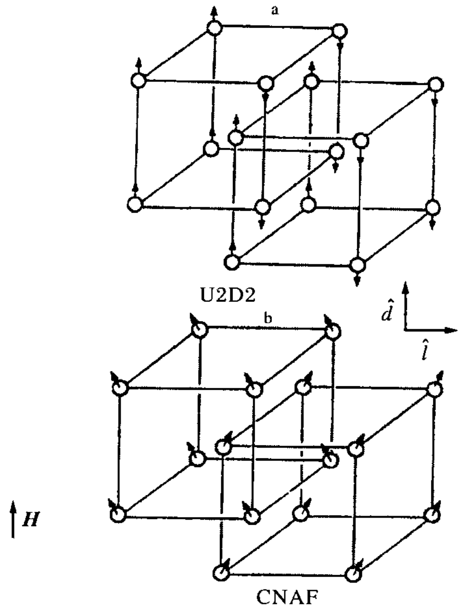


图 4.19　^{3}He 固体两个磁有序相的磁结构

低场相为 U2D2 结构；高场相为 CNAF 结构

它由垂直于 bcc 晶格的主轴之一的自旋铁磁性取向平面组成，两个平面的自旋向上，两个平面的自旋向下交错延伸至整个晶格.

高场相的磁结构看来是一个立方的次格子结构. 这首先是从 NMR 测量提出的. 其后在实验上又测量到有大的磁化强度，因而提出它的结构是一个正常的反铁磁相，但次格子的磁化强度在低场下互相正交. 高场相的磁结构也表示在图 4.19 中. 中子散射实验还未做，但人们普遍接受此看法. 这样的结构通常称为成角的正常反铁磁相(CNAF 相).

4.3.5　有序相的热力学性质

固体^{3}He 的两个磁有序相的元激发是自旋波或称磁振子(magnon). 熵和比热的测量可以给出元激发的色散关系和自旋波的速度，并且还同时给出相转变的细节. 固体^{3}He 的两个反铁磁相的这些数据可从测量熔化压和比热得到.

T_N 以下的熔化压测量在图 4.20 中给出. 在图中熔化压 p_m 是以 $p(T)-p(0)$ 的差表示的, $p(0)$ 是 $T=0$ 时的熔化压. 根据 Clausius-Clapeyron 方程

$$\frac{dp_m}{dT}=(S_l-S_s)/\Delta V.$$

这里, ΔV 是固体和液体的摩尔体积之差, 它等于 $1.314\ cm^3\cdot mol^{-1}$. 液体的熵 S_l 很小, 可忽略. $S_s=-\Delta V\cdot\frac{dp_m}{dT}$. 由于压差 $p(0)-p(T)$ 正比于元激发的自由能, 从插图中看到压差正比于 T^4, 所以自由能也正比于 T^4. 固体 ^3He 中的元激发与黑体辐射中的光子类似, 有线性的色散关系.

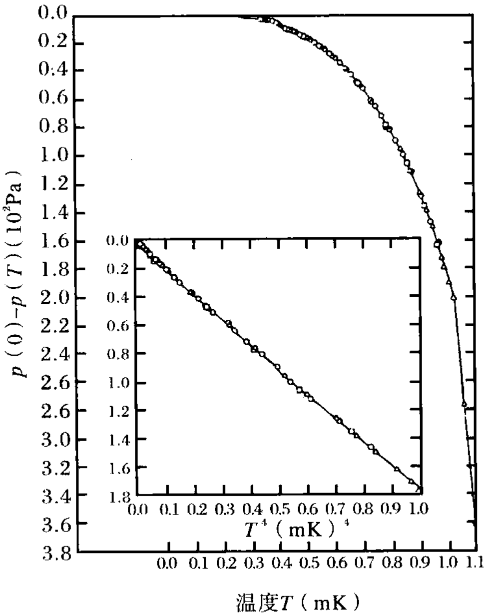


图 4.20 低场 ^3He 熔化压与温度 T 的关系
插图是 T^4 关系

低温下的固体比热为

$$c_V=\frac{4\pi^2}{15}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^3\langle\frac{1}{c_s}\rangle^3.$$

这里 $\langle 1/c_s\rangle^3$ 是低温自旋波速度在所有角度上的平均. 从 $p_m(T)$ 的测量得到熵及比热, 从而给出 $c_s=7.8\ cm\cdot s^{-1}$.

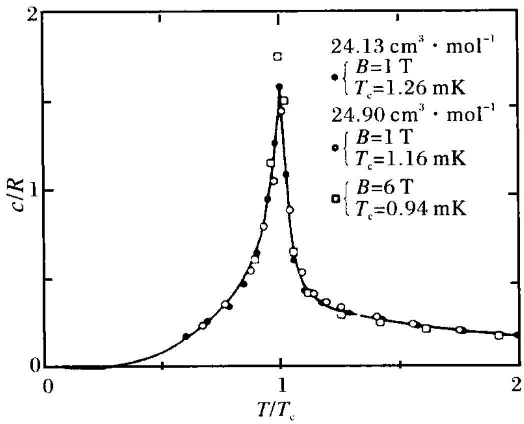


图 4.21 ^3He 固体高场相的比热

T_N 以下比热与 T^3 成正比, 这已在图 4.8 中给出. 从 T_N 附近的比热测量得到自旋波的速度 $c_s=7.7\ cm\cdot s^{-1}$. 自旋波速度是理论计算中一个很重要的参数.

在高场相中的比热测量给出一个普适关系. 对不同的磁场和不同的密度, 比热数据可画在一条曲线上, 这表示在图 4.21 中.

用这些数据决定的 c_s 与 $T_c(H)$ 成正比. 但在低温下 HFP 相的比热数据还没有. 可能利用二级相变附近的数据定出的 c_s 不是很可靠.

有序相的磁化强度可以用 SQUID 磁强计直接测量. 低场相直至 $0.4T_N$ 的数据表示在图 4.22 中. 图中 M_{max}代表刚好在 T_N 以上的磁化强度值. 不同摩尔体积的磁化强度值除以各自的 M_{max}后都落在一条普适线上.

Osheroff 等测量熔化压得到 $T=0$ 时的固体磁化强度与磁场的关系,这在图 4.23 中给出. 磁场从零增加,开始处在低场相,从图左下角可看到 M/M_{sat}与磁场是线性的. 他们给出一个与磁场无关的磁化率 $\chi=0.431\times10^{-6}$. 当磁场继续增加至 0.45 T,从低场相过渡到高场相,出现一个不连续,跳跃至饱和磁化强度的 60%,而 $M_{sat}=0.027\ \mathrm{mT\cdot cm^{-3}}$. 在 HFP 磁化强度随磁场增加连续上升. 在上临界场 H_{c_2}(高场相的上边界场)处,预料在 M-H 曲线的斜率上有一个不连续的变化,即 $M=M_{sat}$. 但此实验未达到 H_{c_2},利用外推可知 $H_{c_2}\approx21.7$ T. 上临界场 H_{c_2} 对理论研究特别有吸引力,因为在给定的交换相互作用情况下用平均场理论就可严格计算出它的值,这样反过来就可检验理论.

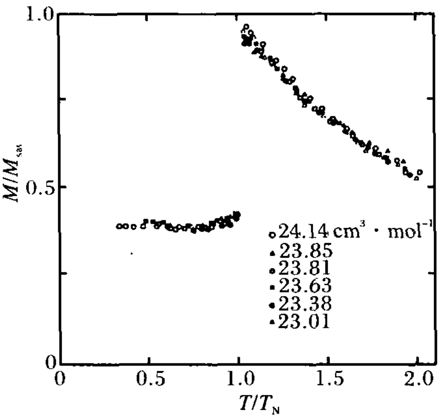


图 4.22 低场相的磁化强度

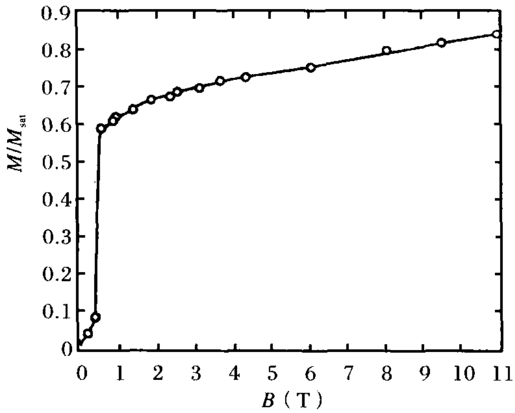


图 4.23 两个相的磁化强度与饱和磁化强度之比值与磁场的关系

4.3.6 磁有序理论

从前面讨论的实验事实可以明显看到,Heisenberg 最近邻反铁磁模型不能恰当地描述固体^{3}He 的自旋体系在低温下的行为. 这就迫使理论家去寻求新的模型,交换过程必须超出简单的最近邻两粒子交换.

^{3}He 原子之间的 Lennard-Jones 相互作用势表明,^{3}He 原子可以看成是直径为 $\sigma_H\approx0.214$ nm 的硬球,它们之间有弱的吸引势,这是由于^{3}He 原子质量小,动能项

比势能中的吸引部分重要得多.因而一个简单的硬球模型描述固体^{3}He是可行的,所以交换过程能近似看成硬球的真实交换.

在$T=0$,摩尔体积为24.2 cm^3·mol^{-1}(熔化压曲线上)情况下,bcc固体最近邻之间的间距为0.374 nm.如果两个原子交换晶格位置,势必要求在交换过程中晶格的局部扭曲相当大,这就大大增加了隧穿的势垒高度.倘若在一个环上的三个原子绕环转动而交换晶格位置,就要容易得多.虽然在交换过程中路程长了,但隧穿概率还是高.这样三个原子和四个原子的环交换在固体^{3}He中是有利的.如果原子数大于四,环交换的路程长度增加,交换概率减小了.

根据以上的思想和实验上的结果,1975年McMahon和Wilkins首先进行了微观理论的计算.其后Roger等对此模型做了广泛深入的研究[115],给出了与实验事实较一致的结果.不过在1987年,Ceperley和Jacucci用Monte Carlo方法估计了若干交换过程的重要性,发现两个、三个、四个、五个和六个粒子的环交换都是重要的.这个有点使人不愉快的结果得到了实验上的支持.下面我们将不考虑如此复杂的交换过程,仅考虑三粒子和四粒子的环交换理论,因为这个相对简单的模型已能解释固体^{3}He的基本实验事实.虽然在定量上差一点,但基本特征均能反映出来.

一般而言,上述计算还是相当复杂的,Roger等的评论文章中作了仔细论述.我们在这里仅给出他们的一些理论结果,再与实验作对照.

最简单三粒子环交换和平面的四粒子环交换的过程在图4.24中给出.相应的$J^{(n)}$值用J_t表示$J^{(3)}$,K_P代表$J^{(4)}$,J_{NN}表示$J^{(2)}$.两粒子的交换过程图中也给出了.

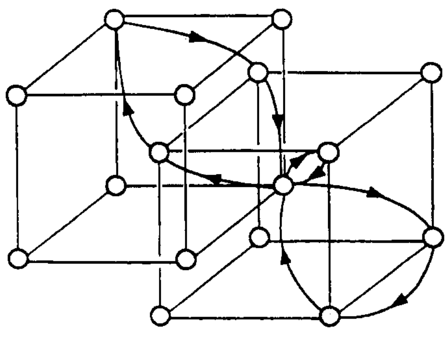


图4.24 表示最近邻两粒子交换J_{NN}、三粒子交换J_t和四粒子交换K_P的示意图

下面我们考虑"两参数模型",即三粒子交换参数J_t和平面四粒子交换K_P.所有其他类型的交换均忽略.

从理论计算可得低场相(uudd)的能量为($p=\langle\sigma_i^2\rangle$表示极化程度)

$$E(p)=\frac{N}{2}p^2(4J_t+3K_P\cdot p^2).$$

并得自由能

$$F(p)=N\left[\frac{p^2}{2}(4J_t+3K_P\cdot p^2)-TS(p)\right].$$

对自由能求极小得 p 值,由于从顺磁相至低场相的一级相变很陡,在 T_{c_1} 处 p 几乎是1.这时自由能为

$$F(p)=\frac{N}{2}(4J_t+3K_P),$$

与顺磁相能量相等($-NT\ln2$)可得 T_{c_1}

$$-T_{c_1}\ln2=\frac{1}{2}(4J_t+3K_P).$$

另外可得 Curie-Weiss 温度为

$$\Theta=18(K_P-2J_t).$$

从这两个公式可以得到 J_t 和 K_P 的值.从实验上知 $T_{c_1}=1$ mK,$\Theta=-2.8$ mK.得到

$$J_t=-0.1\ \text{mK};K_P=-0.355\ \text{mK}.$$

在 Θ 的表达式中,我们可清楚看到铁磁项和反铁磁项的竞争.

从 J_t 和K_P 的值就可算出其他物理量,然后与实验值作比较.这里我们不一一列出了,仅用几个例子说明.

首先看高温性质,理论上得到

$$e_2=(24)^2\left(J_t^2-\frac{7}{8}K_PJ_t+\frac{17}{64}K_P^2\right),$$

若把上面的 J_t 和K_P 值代入可得$e_2\approx7.15$ mK^2,而实验值是7,符合得比较好.理论上计算的磁化率是

$$\chi_\perp=-c_1/(-32J_t+24K_P)$$
$$\approx+c_1/(5.32\ \text{mK}),$$

而实验值在 $c_1/5.9$ mK 和 $c_1/5.2$ mK 之间.

下面看高场相的性质.计算的磁化强度为

$$M(H\to0)=\sqrt{J_t/K_P}\cdot M_0,$$

$M_0=N\gamma\hbar/2$ 为饱和磁化强度.代入两个参数的值得 $M(H\to0)=0.53M_0$,而实验上在0.4 T测得 $M=0.57M_0$,基本符合.

在零温度下,uudd 和高场相(NAF)转变的临界场 $H_{c_1}\approx1.21$ T,这比实验值0.45 T高出不少.但考虑到用分子场近似计算的相图只能与实验定性符合,这也

可接受.

理论也计算了高场相与铁磁相(更高场时的相)之间的二级相变的临界场 H_{c_2} 为($T=0$)

$$H_{c_2} = -\frac{96}{\gamma \hbar}(K_P - J_t) \approx 15.7\mathrm{T}.$$

在熔化压下的数据实验上还未测到,有待以后的实验证实.

理论也计算了总的相图,这表示在图 4.25 中.理论上的确得到了 U2D2 结构的低场相和 CNAF 结构的高场相(图 4.25(a)).但是正如上面已提到 $H_{c_1}=1.2$ T 是实验值的三倍.作者为了降低 H_{c_1} 的值,加进了 J_{NN} 进行计算.虽然压低了 H_{c_1} 但 CNAF 结构的高场相却延伸到了零场,温度至 1.6 mK(见图 4.25(b)).实验上并未发现这样的转变.后来另外的理论计算表明,可能要更多的 J_{NN} 加进量子力学系统去调整 H_{c_1} 才能得到与实验符合的值.

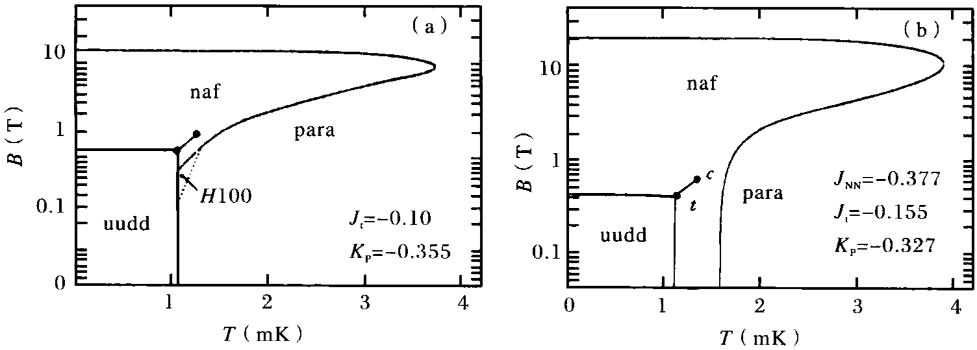


图 4.25　用两参数模型计算的理论相图

根据实验测量数据的增加,理论还会做进一步的调整,但从上面的比较可以看出,在考虑了三粒子和四粒子的交换过程的理论中,已能把 ^{3}He 固体的磁有序特征比较好地反映出来,说明理论上提出的基本思想是正确的.

4.4　量子固体中的杂质准粒子和空位

我们在第二节中讲到在量子晶体中由于粒子的退局域会出现两类可观察到的

新现象.一类是^{3}He 晶体中的核自旋直接交换相互作用引起的核磁有序;另一类是与晶体中的杂质和任何点缺陷相联系的现象,这是本节要讨论的内容.

4.4.1 杂质准粒子——杂质子

如果一个^{4}He 晶体含有^{3}He 杂质原子,由于隧穿过程这个原子能在晶体中迁移与母体原子交换位置.在绝对零度^{4}He 晶体是理想周期性的,杂质原子的状态可借助准动量 $\boldsymbol{p}$ 来表征.系统能量 $E(\boldsymbol{p})$是准动量的周期函数,这与金属中的电子完全类似.杂质原子的行为像准粒子——杂质子(impuriton)或称质量涨落波(mass fluctuation wave),以常速度在晶体中迁移.杂质子有一个能带宽度 Δ 或隧穿过程的频率$\Delta/\hbar$.杂质子的能带宽度 Δ 可从自旋反转频率 $1/\tau_c$ 与 $\Delta/\hbar$量级相等作定性估计,即 $\Delta\approx\hbar/\tau_c\approx10^{-4}$ K.当然在作定性估计时忽略了^{3}He 和^{4}He 母体的差别,特别在低压下,^{3}He 形成 bcc 固体,而^{4}He 形成 hcp 固体.杂质子的特征速度为 $v\approx\partial E/\partial p\approx a\tau_c\approx10^{-1}$ cm·s^{-1}.这里值得注意的是带宽 Δ 和速度 v 与晶体中所有其他的特征能量和速度相比是相当低的.这将引起杂质子特殊的动力学行为.

如果^{3}He 杂质浓度很低,它们构成杂质子的稀薄气体.这时量子晶体中杂质的扩散就与气体中粒子的扩散类似.扩散系数 D 就可用气体动力学中的普通公式得到,即 $D\propto vl$,l 是杂质子的自由飞行路程.在足够低的温度,声子可忽略,杂质子之间的散射将起主要作用.$l\propto(n\sigma)^{-1}\propto a^3/\sigma X$,这里,$n$ 是单位体积中杂质的数目,$X\propto na^3$是浓度,σ 是杂质子散射横截面.所以

$$D\propto\Delta\cdot a^4/\hbar\sigma X.$$

从此公式中可看到 D 与浓度 X 成反比,而与温度无关.

由于杂质子的特殊动力学行为,散射横截面 σ 与相互作用距离的平方 a^2 有很大的不同,从计算可得[114] $\sigma\propto a^2(V_0/\Delta)^{2/3}$,这里 V_0 是两个^{3}He 杂质相互作用的能量,$V_0\approx10^{-1}$ K.把 σ 代入D 的表达式,可得

$$D\propto\frac{a^2\Delta}{\hbar X}\left(\frac{\Delta}{V_0}\right)^{2/3}.$$

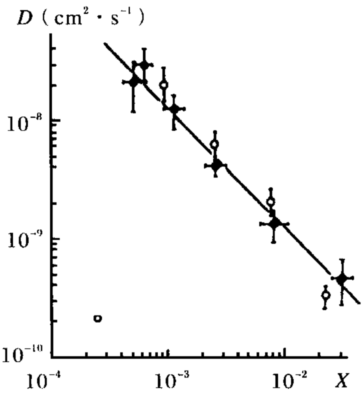


图 4.26 ^{3}He 杂质在^{4}He 晶体中的扩散系数 D 与浓度 X 的关系

图 4.26 给出了^{3}He 杂质在 hcp^{4}He 晶体中扩散系数 D 的两组实验测量值.^{4}He 晶体的摩尔体积为 21 cm^3·mol^{-1}.从图中可看到,D 与 X 成

反比，且实验给出当$T<1.2$ K，D 与温度 T 无关.

以上实验数据是从 NMR 测量得到的，严格讲是测的自旋扩散系数. 但在浓度低的情况下，自旋扩散是由杂质原子本身扩散引起的，所以两者相同.

从拟合数据的直线可知，$DX=1.2\times10^{-11}\,\mathrm{cm^2\cdot s^{-1}}$ 与上面 D 的公式相比较可得$\Delta\approx10^{-4}$ K，这与前面估计的值完全符合.

上面的气体模型仅适用于杂质之间的平均距离比较大的情况，即要求^{3}He 杂质的浓度 $X\ll\Delta/V_0\approx10^{-3}$. 但实验上测量到的 D 与 X 成反比的浓度范围为 $10^{-4}<X<10^{-2}$，比气体模型的范围要宽得多. 所以理论上必须重新考虑 $10^{-3}<X<10^{-2}$范围的情况. 这时杂质体系就不是一个稀薄的杂质气体了，必须考虑一个杂质原子和其他杂质的强相互作用.

从理论上计算得到

$$D\propto\frac{\Delta^2a^2}{\hbar V_0}X^{-\frac{4}{3}}.$$

这个公式和实验数据是符合的，因为在 $X\approx10^{-3}$时上式给出的值与稀薄气体给出的 D 值相同. 由于实验精度很难区分 X^{-1}和 $X^{-\frac{4}{3}}$之间的差别，所以实验数据在 $10^{-3}<X<10^{-2}$范围内的行为可以解释成由于相互作用力的作用引起的杂质子的扩散.

4.4.2 杂质子和声子的相互作用

上面我们考虑的是较低温度下由杂质子的相互作用所决定的量子扩散. 当温度升高时，杂质子与声子的相互作用将起主要作用. 杂质子的自由飞行路程将随温度的升高而减小，扩散系数也将随温度升高而减小. 温度再进一步升高，通常的热激活扩散就变成比杂质子的量子扩散更重要的扩散机理. 这时扩散系数 D 随 T 升高指数上升.

上面叙述的三个特征的温度范围表示在图 4.27 中. 在范围 Ⅰ(低温)，扩散由杂质子-杂质子散射限制，与温度无关. 在范围 Ⅱ，扩散主要受杂质子-声子相互作用限制，扩散系数随温度升高而降低. 在范围 Ⅲ，热激活扩散机制起主要作用. 扩散系数与浓度的依赖关系仅是在范围 Ⅰ，浓度增加将导致范围 Ⅱ 的变窄，最终消失，直接

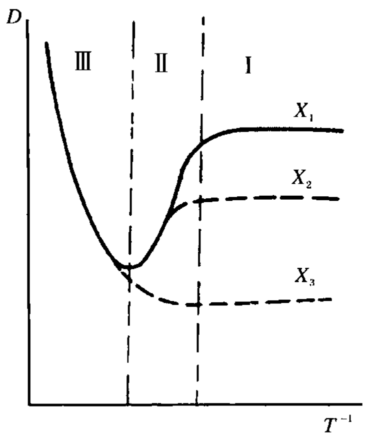


图 4.27 不同浓度的杂质的扩散系数与温度的依赖关系

过渡到热激活扩散.图中表示三个浓度的 D 与 T 的关系，$X_3>X_2>X_1$.

现在估计范围Ⅱ中杂质子与声子散射引起的扩散系数 D.一个杂质子和声子之间的碰撞时间为 $\tau\approx(N_{ph}c\sigma_{ph})^{-1}$，这里 $N_{ph}\approx(T/\Theta a)^3$ 是单位体积的声子密度，c 是声速，σ_{ph}是声子与杂质子散射横截面.温度低于 Debye 温度 Θ 时，长波长声子起主要作用.这些声子与点缺陷的散射横截面正比于声子波矢 $q\approx T/\Theta a$ 的四次方，所以

$$\sigma_{ph}\propto a^2(qa)^4\propto a^2(T/\Theta)^4.$$

碰撞之间的时间 $\tau\propto(a/c)(\Theta/T)^7\propto(\hbar/\Theta)(\Theta/T)^7$.扩散系数 $D\propto v^2\tau_{tr}$.这里 τ_{tr}是碰撞之间的输运时间，与 τ 有相当的差别.与低温下金属中的传导相比拟可知，τ_{tr}与 τ 差一因子$(\Theta/T)^2$.因此在声子范围，扩散系数为

$$D\propto\frac{a^2\Delta^2}{\hbar\Theta}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^9.$$

理论上证明，此公式可用到相当高的温度，大约为 Debye 温度量级.不过是在没有考虑热激活扩散机制下才成立.所以实际上 $T\ll\Theta$ 时，热激活机制就起主要作用了.

图 4.28 给出不同浓度下，摩尔体积为 21 $cm^3\cdot mol^{-1}$的 hcp^{4}He 晶体中^{3}He 杂

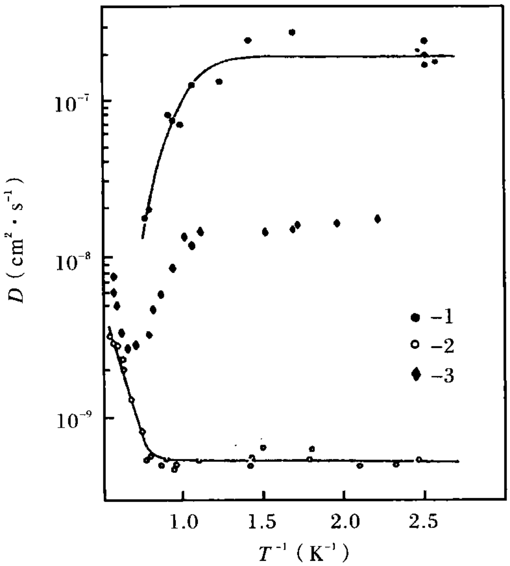


图 4.28 ^{4}He 晶体中不同^{3}He 浓度的扩散系数

1.6×10^{-5};$2.7.5\times10^{-3}$;3.5×10^{-4}

质的扩散系数与温度的依赖关系.曲线1对应于很小的^{3}He浓度,D处于温度范围Ⅰ和Ⅱ.在声子范围Ⅱ中,实验点拟合T^{-n},得$n=9\pm1$,这和上面给出的方程是一致的.

曲线2相应于较高的浓度$X=7.5\times10^{-3}$,曲线只表现出范围Ⅰ和Ⅲ的特征,中间的声子范围不存在.曲线3对应于中间浓度范围,$X=5\times10^{-4}$,三个温度范围的特征均可看到.

如果用实验数据和上述公式作定量比较,严格的理论计算表明必须用($\Theta/8$)代替公式中的Θ.这样才可得到合理的杂质子能带宽度Δ.

4.4.3 ^{4}He晶体中的空位

^{4}He晶体中有两种不同类型的空位.一种是热激活空位,在温度足够高时,晶体中原子的退局域过程引起的空位.如果在晶体中产生一个空位的能量为$k_B\Phi$,则热激活空位的浓度(或密度)为

$$n_{th} = n_0\exp\left(-\frac{\Phi}{T}\right),$$

当$T\to0$,则n_{th}也趋向于零.

另一类空位称为零点空位,有限数量的零点空位可以存在是由于大的量子力学振荡.当$T\to0$时,零点空位的密度n_v不趋向于零.

零点空位将在下一节讨论.本节讨论的是热激活空位的性质.

在氦晶体中,原子热激活的平移运动的机制是由于存在热激活空位.一个邻近空位的原子隧穿进一个空的格点位置通常被称为一个空位隧穿进一个邻近格点位置.因而在高温所观察到的粒子的热激活退局域是晶体中热激活空位的隧穿运动的结果.

在晶体中由空位诱导的原子运动具有特殊的吸引力.在^{4}He晶体中的空位,由于晶格的周期性,使其变成退局域的准粒子.这些准粒子的能带宽度Δ_v由空位的隧穿概率决定,比杂质子的能带宽度要大得多.从理论计算得到,它们的Δ_v必须具有1 K~10 K的量级.虽然从实验上无法证明空位准粒子的存在,因它们不好观察.但人们相信,空位与杂质子相比,它们是迁移性能高得多的准粒子.

从实验上我们只能观察^{4}He晶体中可观察的杂质的迁移来感知空位准粒子的性质.下面我们比较定量地讨论热激活的杂质扩散,把此扩散看做是空位诱导的扩散(即图4.27中的范围Ⅲ).

杂质的迁移如图4.29中所示.当一个空位在晶体中运动到邻近一个杂质原子的晶格位置(图4.29(a))时,它可以隧穿到一个母体原子占据的格点位置(图4.29(b)).

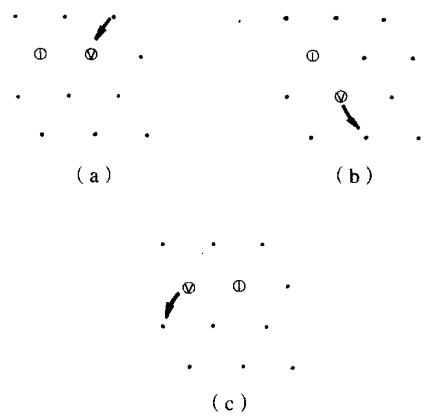


图 4.29 一个空位(v)和一个杂质原子(i)的相互作用

也可以隧穿到一个杂质占据的格点位置(图 4.29(c)),然后离开杂质向远处运动.在图 4.29(c)中的情况,伴随杂质的位移.由于空位能带宽度 Δ_v 比杂质子的能带宽度大得多,所以我们可以忽略杂质的本征隧穿,而把此过程看做一个退局域的空位子(vacancion)和局域的杂质的量子力学散射.图 4.29(b)中的过程对应于弹性散射,因散射前后"靶子"的状态不变.而图 4.29(c)中的过程对应于非弹性散射,因它伴随杂质的位移.所以空位诱导的杂质扩散由非弹性散射概率决定.散射系数 $D\propto a^2\nu$,这里 ν 是非弹性散射事件的频率,$\nu\propto N_v v\sigma_{in}$,$\sigma_{in}$是空位与杂质非弹性散射的横截面,$N_v$ 是单位体积的空位数,v 是空位的速度.在 $T\gtrsim\Delta_v$ 时我们可以得到

$$N_v \propto a^{-3}e^{-\Phi/T},\ v_\propto a\Delta_v/\hbar.$$

式中 $k_B\Phi$ 是一个空位形成的能量,扩散系数为

$$D\propto\frac{\Delta_v\sigma_{in}}{\hbar}e^{-\Phi/T}.$$

如果杂质的热激活扩散是由杂质和空位的相互作用引起,则上式中的激活能与杂质的种类无关.这个结论被实验所证实.在^{4}He 晶体中^{3}He 杂质的扩散和正离子的扩散是相同的,实验在图 4.30中给出.所以在温度范围Ⅲ(见图 4.27),扩散是热激活的,激活能量和扩散系数的值对两者是相同的.从图中数据可得:$D=6.6\times10^{-7}\exp(-9.5/T)$.图中的实线表示此关系.这样我们可得 $\Phi=9.5$ K,且如果假定 $\Delta_v\approx1$ K,则 $\sigma_{in}\approx5\times10^{-3}a^2$.

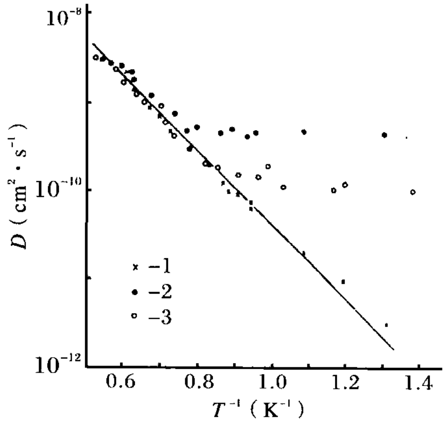


图 4.30 摩尔体积为 20.7 cm^3·mol^{-1} 的^{4}He 晶体中杂质扩散系数与浓度的关系

1.正离子;2.0.75%^{3}He;3.2×17%^{3}He.

4.4.4 ^{3}He 晶体中的空位

在^{3}He 固体中存在热激活空位的直接实

验证据来自 X 射线衍射实验. 在常体积下测量 Bragg 衍射与温度的关系,可得到晶格参数 a 变化的直接记录. $\delta a/a \approx -\frac{1}{3}\delta X$,这里 X 是空位浓度. 因 $X \propto e^{-\Phi/T}$,由此可导出热激活空位形成的能量 $\Phi \approx 10$ K.

较早的比热测量也支持热激活空位的存在. 认为空位的热激活会引起额外的比热,它与激活能量 W 的关系为

$$c_{ex} \propto R(W/T)^2 e^{-W/T},$$

从数据拟合可得出 W 的值为 7 K~13 K(依赖于摩尔体积).

从实验上研究最多的还是 NMR 技术,测量空位诱导的核自旋-晶格弛豫时间 T_1,引起自旋-晶格弛豫的机制随测量的温度范围不同而不同. Zeeman 能量与空位、交换相互作用和声子及密度涨落耦合而达到热平衡. 几种机制引起的 T_1 与温度的关系表示在图 4.31 中.

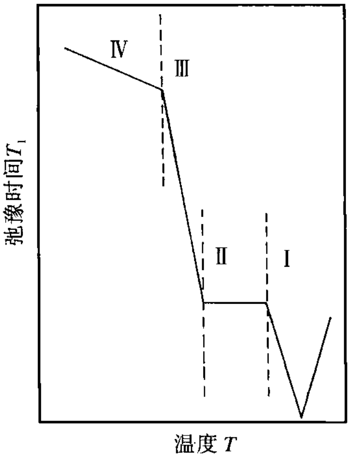


图 4.31 在 bcc ^{3}He 固体中核自旋-晶格弛豫时间与温度关系的示意图

在范围Ⅰ,温度在 1 K 以上,退局域的热激活空位在晶体中的运动可看成类波激发. 它们的运动调制了^{3}He 原子之间的偶极-偶极相互作用. 核自旋的关联函数能用指数形式表示,关联时间 τ_c,当 Larmor频率 $\omega_L \approx \tau_c^{-1}$ 时,T_1 出现一个极小. 在极小值两边 T_1 与温度的关系均可导出空位形成的能量 Φ 和空位波的能带宽度 Δ. 如果只有空位带的较低边被激发,则 T_1 的温度依赖关系为

$$T_1 \propto \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^{3/2} \exp[(\Phi - \Delta/2)/k_B T].$$

几个摩尔体积的实验测量值表示在图 4.32 中. 在 2 K 至 1 K 左右的直线给出指数的关系. Φ 值的导出将在后面一起给出. 图中 1 K 以下的平台是属于范围Ⅱ的机制,此时交换相互作用和晶格之间的强耦合起主要作用,我们在这里就不多涉及.

当温度再降低,由于声子等热激发迅速减少,交换相互作用与晶格的耦合大大减弱,这时过渡到范围Ⅲ. 由于空位产生出现Arrhenius形式 $\exp(\Phi/T)$,这时 T_1 又强烈依赖于温度. 在此温度范围测量 T_1 的温度依赖关系可得到 Φ 的值. 一个典型的测量结果表示在图 4.33 中. 在 200 mK 附近的陡降直线是用指数关系拟合的.

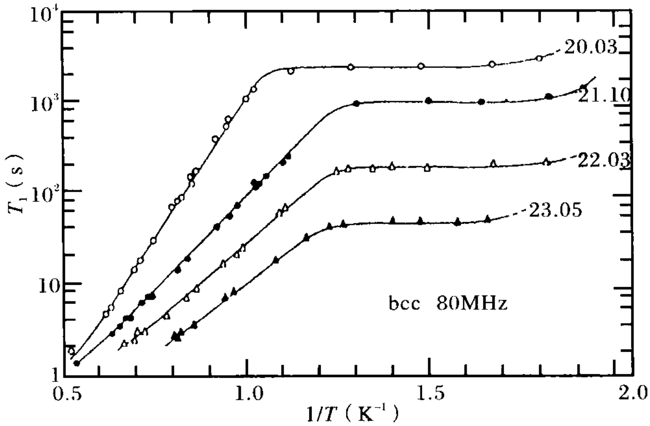


图 4.32 由空位诱导的弛豫(范围Ⅰ)与温度的关系(2 K 至 1 K 之间)

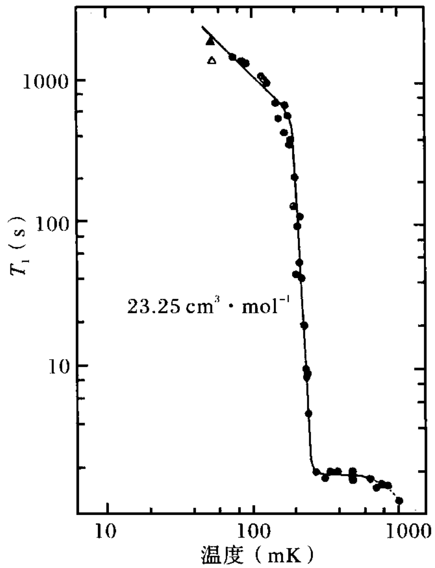


图 4.33 bcc ^{3}He **固体在** 50 MHz **测量的** T_1 **与温度的关系**

从右至左为范围Ⅱ(平台)、Ⅲ(陡的直线)和Ⅳ

在熔化压力附近测量的^{3}He 晶体中空位激活能 Φ 和迁移率 μ 与温度的依赖关系表示在图 4.34 中.图中的 V_m 代表接近熔化曲线极小值处的最大体积 V_{mc}的摩

尔体积.实验值包含了多种手段测得的结果,有X射线衍射数据、NMR等.有关更详细的内容可参阅文献[121].

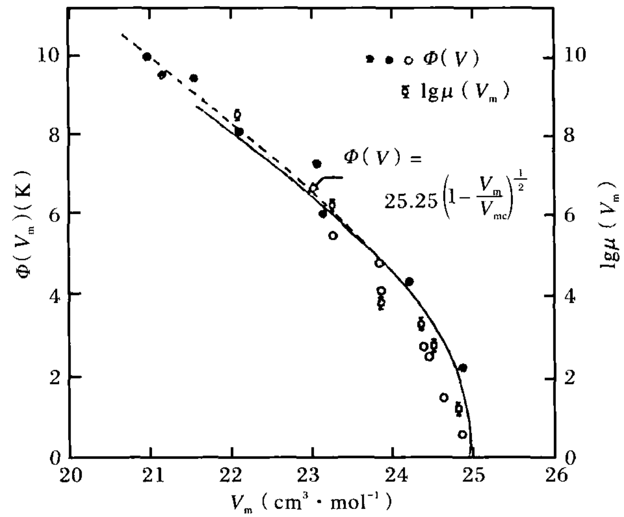


图4.34 空位激活能 Φ 和迁移率 μ 的密度依赖关系

4.5 固体^{4}He中空位超流动态的实验探索

自从1956年Penrose和Onsager提出可以在固体中观察Bose-Einstein凝聚(BEC)的思想后,许多理论物理学家都发表了这方面的论文,包括Landau,Lifshitz,Andreev, Chester和Leggett等.这种BEC相变会引起固体有类超流体的性质,但由于理论上早已把这样一个转变后的态称为"supersolid",所以我们在这里讨论的态不取直译的名词,而用与实验上寻求的态来称呼它,即固体中的超流动态.

理论上讨论这个态的基础是要求粒子在它们的格点附近有一个大的零点振荡.这些大的空间涨落可以使空位或杂质有足够大的迁移率,使BEC能发生.换句话说,这些量子力学振动可以允许粒子以某种方式隧穿而达到"supersolid"态.有若干量子晶体能呈现此种性质,衡量晶体具有强量子特性的参数是de Boer参数

(见第二节)Λ. 要观察 BEC 应首选固体^{3}He,它的 $\Lambda = 3.1$. 但固体^{3}He 在 1 mK 要经历一个核磁有序过程,不宜在固体^{3}He 中观察. 所以实验上选择固体^{4}He,企图寻找超流动态. 而最有希望在固体^{4}He 中出现超流动态的是零点空位(zero-point vacancy).

理论上探讨了在绝对零度时的晶体中存在零点空位的可能性[120]. 在经典极限中,空位是局域的,它有一定的能量 $E_0>0$. 空位隧穿进最近邻格点位置的概率(很小但有限)导致一个有限宽度 Δ_V 的能带. 如果形成空位的能量为 Φ,则空位的能量为

$$E(\boldsymbol{p}) = \Phi + \frac{\boldsymbol{p}^2}{2M},$$

式中,M 是有效质量,$\boldsymbol{p}$ 是准动量.

在固体^{4}He 中的空位是玻色子,可以用稀薄玻色气体基态能量的公式,用上述色散关系代入计算空位对晶体基态能量的贡献

$$E_V = \Phi N + \frac{2\pi\hbar^2 f}{M}N^2,$$

式中,E_V为空位能量,N 为单位体积空位数,f 是空位与空位的散射长度. 可算出零点空位的平衡密度为

$$N_0 = \frac{M\,|\,\Phi\,|}{4\pi\hbar^2 f}.$$

量子晶体中如果存在零点空位,最杰出的性质是"空位液体"通过晶体的超流运动,质量传输引起的超流动性.

理论上的讨论引起了实验物理学家的极大兴趣,设计了一个又一个的实验来探索这种超流态. 为了讨论实验方便起见,我们把理论上对实验给出的一些导向(正确与否有待证实)作一介绍,详细情况可参阅文献[122].

对转变温度 T_c 的估计,有的理论家算出 $T_c<1$ mK. 超流密度 ρ_s/ρ 也作了计算,Leggett 提出 $\rho_s/\rho<3\times10^{-4}$,而 Guyer 算得 $\rho_s/\rho<10^{-4}\sim10^{-6}$. 超流动态最有希望出现的压力是在熔化曲线附近,空位的活动性好,实验上要求把最高密度的空位锁进固体. 临界速度 v_c 是多少,对实验很重要,但理论未讨论,主要对 v_c 的微观理解不够. 这对实验工作者来说 v_c 是个未知数. 只能从实验上速度从大到小来摸索.

4.5.1 塑性流实验

第一个观察^{4}He 晶体中的超流动态转变的实验是 Andreev 做的,但未发表. 后来 Suzuki(1973),Tsymbalenko(1976)和 Dyumin(1989)等做了类似的实验. 这四个实验均用塑性流(plastic flow)方法测量的.

在经典晶体中,塑性形变主要是由位错的运动引起的.在接近熔化点的低温和小的应力下,空位的迁移贡献于塑性流.有兴趣的是固体^{4}He 中的塑性流到底是由位错的运动还是由空位的运动或其他原子过程引起的? 如果是空位的运动引起的,此方法可用来研究超流动态的转变.

所用实验装置为一个硬型拉伸机[123].液氦在用不锈钢做成的圆筒(内径∅=14 mm,高 h=100 mm)样品室内固化.里面有一个钢球(直径∅6 mm~∅8 mm),用∅0.5 mm 或∅1 mm 不锈钢线悬挂.上面和负荷室连接,负荷室再接十字头.

在钢球向上拉的稳定运动期间以及它停止以后,负荷室的输出可随时间连续记录.前者给出稳定运动的力-距离曲线;后者给出固氦中少量塑性流引起的应力弛豫.十字头的速度从 10^{-3} mm·s^{-1} 可变至 1 mm·s^{-1}.测量温度范围是 1.38 K ~2.12 K,压强从 2.9 至 5.1 MPa.典型的实验曲线表示在图 4.35 中.

如果固氦中的塑性流的主要机制是空位的迁移,那么球的位移应当正比于球表面下半部产生的空位和上半部湮灭的空位数目之和.所以在此实验中的力应当单调增加至球的稳态运动所要求的值.但是实验中的每一条曲线揭示了明显的屈服下降.因此,不是空位迁移的机制引起此实验中固氦的塑性流.

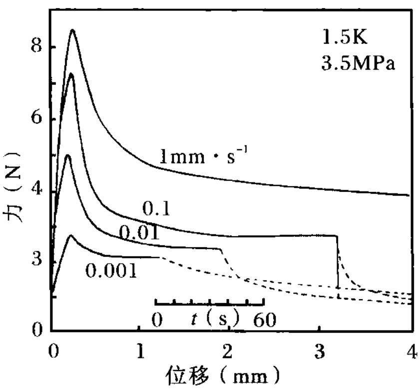


图 4.35 固体^{4}He 中的钢球的力-位移曲线

虚线表示十字头运动停止后的应力弛豫

图中的曲线很类似于钻石结构的晶体,如高温下形变的锗的应力-应变曲线.而众所周知,钻石结构晶体中的塑性流是由位错运动引起的.

由此实验得出的结论是:空位的超流动临界速度应当小于 10^{-4} cm·s^{-1}.后来的塑性流实验也未得到正的结果,但分别给出 $v_c<5\times10^{-10}$ cm·s^{-1} 和 $v_c<10^{-9}$ cm·s^{-1}.

4.5.2 传统的超流实验方法

一些实验室采用自己手头有的测量液氦超流性的方法来探测零点空位的超流动态.这里仅列出一些实验的结果.

Greywall(1977)探测了通过弱连接的质量流.如果在两个质量库之间存在一个化学势差,通过弱连接可以探测超流动态.温度测至 30 mK,压力在 2.5 MPa~5.0 MPa,得到 $\rho_s\cdot v_c/\rho<2.5\times10^{-9}$ cm·s^{-1}.

Bishop(1981)利用扭摆测量系统的惯量变化.^{4}He 中^{3}He 杂质浓度为$(0.3\sim 411)\times 10^{-6}$,温度到 25 mK,压力在 2.5 MPa～4.8 MPa 之间,得到的结果是$\rho_s/\rho<5\times 10^{-6}$,$v_c<5\times 10^{-8}$ cm·s^{-1},也未得到超流动态的转变.

Bonfait(1989)用圆筒型"U"管测质量流,^{4}He 用商品气体,$T_{min}=4$ mK,压力在熔化曲线上,得 $\rho_s\cdot v_c/\rho<1.8\times 10^{-9}$ cm·s^{-1}.

4.5.3 超声实验

Lengua 和 Goodkind(1990)测量了固体^{4}He 的超声声速与超声衰减,发现在 1 K以下有一个不能解释的衰减峰,而声速也有一个不寻常的变化[124].作者分析应起源于空位的共振.对零点空位而言,玻色凝聚的温度 $Tc=0.117$ K,刚好在低温端存在共振峰.如果能被其他实验证实,这倒是第一次测到^{4}He 固体中零点空位的玻色凝聚的转变.下面我们简单介绍此实验的结果.

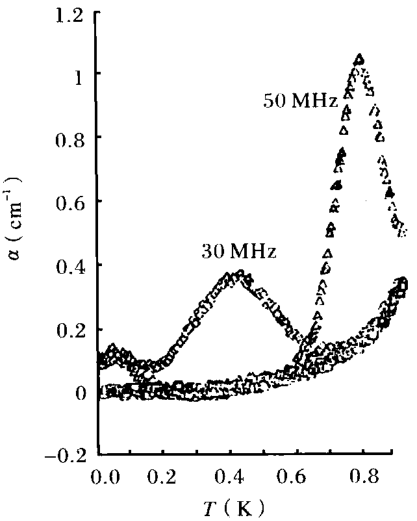


图 4.36 固体^{4}He 中的超声衰减

(□)为 10 MHz;(◇)为 30 MHz;(△)为 50 MHz

样品是很纯的 hcp^{4}He,^{3}He 杂质浓度小于 1.5×10^{-9}.晶体中的位错密度小于 $7\times 10^2\cdot$cm^{-2},以防止空位在位错线上被钉扎.

实验测量的超声衰减与温度的关系表示在图 4.36 中.频率为 10MHz 的超声衰减没有峰,它与温度的关系可用声子-声子及声子-缺陷子的相互作用引起的衰减精确地描述.这些衰减在 30 MHz 和 50 MHz 同样也存在,图中有三个峰,其中在 150 mK 以下的小峰是由于没有达到热平衡产生的,而在曲线上出现的 30 MHz 和 50 MHz 的两个大的声衰减峰,作者对此做了定量分析.他们认为在低温下声衰减的增加是声子与空位的相互作用引起的.得到超流分数为 $\rho_s/\rho\cong 10^{-3}$.玻色凝聚的温度由下式给出:

$$T_c=(J/2.612k)^{2/3}\text{K}=0.117\ \text{K}(这里取\ J^{2/3}=0.104k^{3/2}).$$

这是唯一一个看到空位超流动态迹象的实验.但是到底是不是零点空位的玻色凝聚,作者也未肯定,有待进一步的实验.

4.5.4 热力学测量

以上实验发表后，Adams 等和 Van de Haar 等[122]相继做实验企图证实此结果. 为了避免临界速度的限制，两个实验均采用热力学的方法. 此方法在超流^{4}He、超流^{3}He 和固体^{3}He 的核磁有序的发现上起过很大作用.

如果固体^{4}He 中的超流动态确实是弱相互作用的空位气体的 Bose-Einstein 凝聚，那么在 $p_v(T)$的测量中将表现出来. 对空位形成的玻色气体可得到

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 1.00 n_V R, \qquad T \gg T_c;$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0.51 n_V R, \qquad T = T_c;$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0.51 n_V R\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, \quad T < T_c.$$

式中，n_V 为空位的浓度，T_c 为转变温度，由下式给出

$$T_c = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B}\right)\left(\frac{n_V}{2.612}\right)^{2/3}.$$

另外还存在声子的贡献

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{ph} = \frac{234\gamma}{V}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3,$$

其中，γ 为 Grüneisen 参数，V 是摩尔体积. 还有其他可能的贡献，如杂质等. 因而实验上测量的值由下式表示

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\text{测量}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\text{空位}} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\text{声子}} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\text{其他}}.$$

声子部分的贡献在低温下可忽略. 如果压强/温度的精度为 10^{-6} MPa・K^{-1}，则 77 mK 以下声子贡献就是常数$(\partial p/\partial T)_V$ 的迹了. 所以从实验上讲，即使测不到转变，起码也可测到 $T \gg T_c$ 时的 n_V. 两个实验的最低温度都到 1 mK 附近.

若认为 Lengua 和 Goodkind 给出的 $T_c = 117$ mK 是正确的，那么根据以上方程可得到

$$\frac{dp}{dT} = 20\times10^{-4}\ \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}, \quad (T \gg T_c);$$

$$\frac{dp}{dT} = 10\times10^{-4}\ \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}, \quad (T = T_c).$$

上述精度完全在热力学测量精度以内，两个组的压力精度分别为 4×10^{-6} MPa 和 1×10^{-6}MPa. 但两个实验均未观察到任何转变. 也可能用的样品纯度没有超声实

验中的高.不过 Lengua 和 Goodkind 本人也未肯定他们的实验结果一定是玻色凝聚转变.还需今后做较为系统的测量,如杂质水平,样品制备的影响等,并可以延伸到更低的温度,如 μK 范围,进行观察.

4.5.5 扭摆的实验

我们在前面讲到用 Andronikashivili 方法测量$\frac{\rho_n}{\rho}$,后来由 Cornell 大学发展起来的扭摆技术大大提高了测量精度,被广泛用于超流密度 ρ_s 的测量.在 2004 年宾夕法尼亚州立大学的 Kim 和 Chan 用扭摆技术测量了固体^{4}He 中可能存在的空位超流动态[125],因而又引起了研究 Supersolid 态的兴趣.实验用的装置表示在图 4.37中.上面的板接稀释制冷机,下面是由 Be - Cu 做的中心有小孔的杆,连接下面的扭转振子,扭转振子上装有两个电极,一个电极加直流电压来驱动振子的扭转,另一个电极用来接收信号.

如果固体^{4}He 中存在空位的超流,超流部分就不随摆扭转,因而转动的质量减小,转动周期随之下降.此实验的扭转振子是用多孔介质 Vycor 玻璃做的,测量的结果表示在图 4.38 中.

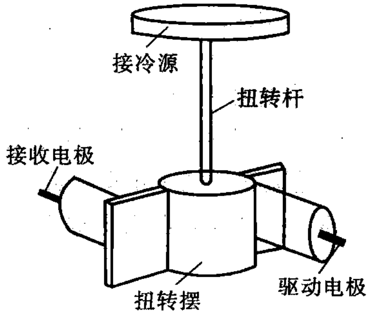


图 4.37 扭转摆的结构示意图

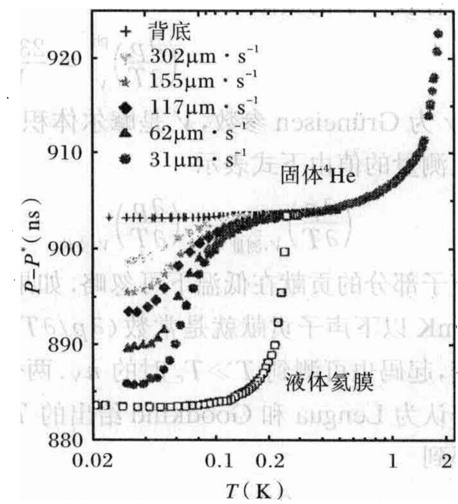


图 4.38 测量的扭转周期与温度的关系

从图中数据可以看到在 0.175 K 左右,周期有一个突然的下降.作者认为这是固体进入超流动态的证据.为了避免上面实验中可能会有氦原子吸附在多孔介质的孔表面引起超流,他们又做了第二个实验[126],摆的中心部分用镁做成实心圆柱,

边上用铝做成外壳,外壳和圆柱之间留一环型窄缝,固氦在窄缝中.测量的结果与上类似.把两次测量的结果放在一起,就是图 4.39 中的相图.在低温下Supersolid的分数 ρ_s/ρ 在 0.6 到 1.7%之间变化,与压强的依赖关系不明显.

为了验证上面的结果,后来其他人也做了相关的实验.Rittner 和 Reppy 同样做了扭摆的实验,发现在较高温度生长然后快速冷却的晶体样品很不均匀,但能观察到上述效应,但是晶体样品经退火后,此现象就消失了,认为可能是位错的运动引起的周期下降,不是 Supersolid 态.但是 Kim 和 Chan 最近的实验认为不能肯定上述的退火效应.

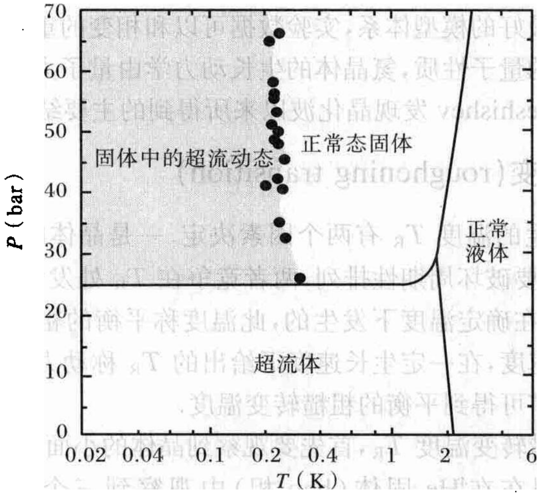


图 4.39 固体^{4}He 的 Supersolid 态相图(1 bar = 0.1 MPa)

上面的实验均是在探测固体样品的动力学行为中出现的反常特征,产生了不同的解释.芬兰赫尔辛基大学低温实验室的 Todoshchenko 等人[127]用热力学平衡态的特性来验证上述效应.测量熔化曲线上的压强与温度的关系.如果 Supersolid 态有 1%的超流分数,相应在固体中有 1%的零点空位浓度,则会在相变处引起 0.01R 的熵变,这样大的熵变从没有看到过.他们在 10 到 400 mK 的温度范围高精度测量了熔化曲线上的压强与温度的关系,压强精度达到 0.5μbar.实验没有看到任何相变的迹象.最近(2007 年)宾州州立大学小组又测量了固体^{4}He 的比热[128],用未掺杂的硅做成实验腔(固体^{4}He 的体积约为 0.9 cm^3),在减去背底比热、德拜固体的 T^3 贡献和^{3}He 杂质的贡献后,在 75 mK 得到一个宽的比热峰,认为可能是空位超流动态转变的迹象.不过固体^{4}He 中零点空位的超流动性的可能性还需更多的实验来确认.

4.6　氦晶体的表面现象

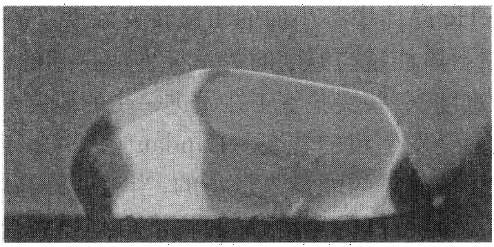
氦晶体和普通晶体一样呈现小面化，但不同的是它们生长和熔化很快，能在表面形成晶化波.氦晶体也是研究低温下的光滑小面态到高温下粗糙和涨落的表面态的“粗糙转变”最好的模型体系，实验数据可以和相变的重正化群理论作比较.另外它还具有独有的量子性质，氦晶体的生长动力学由量子力学控制.下面我们简单介绍自 1979 年 Keshishev 发现晶化波以来所得到的主要结果.

4.6.1　粗糙转变(roughening transition)

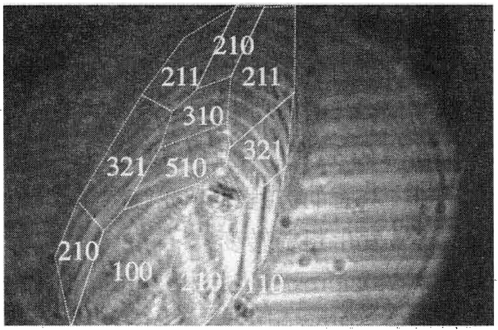
粗糙转变发生的温度 T_R 有两个因素决定.一是晶体的周期性在生长中要形成晶格，而热涨落要破坏周期性排列，两者竞争在 T_R 处发生光滑小面到粗糙表面的转换，此相变是在确定温度下发生的，此温度称平衡的粗糙转变温度；另一个因素是晶体的生长速度，在一定生长速度下给出的 T_R 称动力学粗糙转变温度.显然当生长速度趋于零可得到平衡的粗糙转变温度.

为了得到粗糙转变温度 T_R，首先要观察到晶体的小面.实验上困难很大，经多年的技术改进，现在在^{4}He 固体（hcp 相）中观察到三个小面，它们是（0001），($10\bar{1}0$)和($10\bar{1}1$)面（见图 4.40a）.观察小面必须要在晶体生长过程中，并以很慢的生长速度来观察.决定粗糙转变温度可以测量小面尺寸的变化、小面台阶能量与温度的关系和生长速度与台阶高度的关系等方法来决定.不同的小面有不同的转变温度.以上^{4}He 固体(hcp 相)三个小面的粗糙转变温度分别为 $T_{R1}=1.3$ K，$T_{R2}=1.07$ K 和 $T_{R3}=0.43$ K.

在固体^{3}He(bcc 相)中观察小面更为困难.在 1996 年前先观察到(110)、(100)和(211)三个小面.最近赫尔辛基大学的研究组用干涉仪观察到另外八个小面，温度直至 0.55 mK.11 个小面出现温度的理论预言值和实验值在表 4.1 中给出.图 4.40b 给出 7 个不同的小面.



（a）



（b）

图 4.40

(a)固体^{4}He(hcp 相)中的小面;(b)固体^{3}He(bcc 相)中的小面,用干涉仪测量的干涉图

表 4.1　在^{3}He 晶体中各小面的粗糙转变温度 T_R.
表中 T_{calc} 为理论计算值,T_{obs} 为实验值.

Miller index	T_{calc}(mK)	T_{obs}^{max}(mK)
110	260	100
100	130	55
211	86.6	55
310	52	0.55
111	43.3	0.55
321	37.1	0.55
411	28.8	0.55
210	26	0.55
510	20	0.55
431	20	0.55
311	11.8	0.55

这里要说明的是^{3}He晶体中各小面的粗糙转变温度 T_R 是观察到小面出现的最高温度.不是从测量台阶能量与温度的关系等方法得到的,在^{3}He晶体中进行物理量的测量有很大的难度.一些实验室正在做进一步的研究.

为什么在晶体表面会发生粗糙转变? Landau 在 1949 年就指出:零温度下在所有方向带有光滑表面的晶体的能量是最小的.当温度升高时,热涨落产生缺陷,如以台阶为界的台面.在足够高的温度,晶面将被台阶侵入,它将变得与其下面的晶格无关.事实上,不仅台阶的密度增加,台阶的平均长度和热激活的台面也增加.这是因为这些台阶的自由能在临界温度趋于零.我们考虑一个晶格常数为 α 的简单立方晶格,来估计一个 $N\alpha$ 长度的台阶的自由能β,这个台阶类似于在一个位置由三个可能性的无规行走.台阶的熵为 $k_B\ln(3^N)$,台阶的自由能为:$\beta=N[\alpha\beta_0-k_BT\ln(3)]$,这里 β_0 是台阶单位长度的内能,$\alpha\beta_0$ 实际上为两个近邻原子之间的结合能 J 的一半.上面的方程预言在临界温度 $T_R=\alpha\beta_0/[k_BT\ln(3)]\approx0.45\ \mathrm{J}$,台阶的自由能消失,发生粗糙转变.

热力学上的粗糙转变由 Nozieres 等人用相变的重正化群理论作了讨论.这理论给出描述表面形变能量的有效哈密顿为:

$$H=\iint \mathrm{d}^2 r\left[\frac{1}{2}\gamma(\nabla z)^2+V\cos\frac{2\pi z}{d}\right]$$

上式中的余弦项为小面下面的晶格的周期影响.V 是晶格势能,d 是表面能量作为高度的函数的周期性,它也是光滑小面态的台阶高度.当考虑方向时 d 可以和晶格常数 a 不同.z 是晶面的局域高度.γ 是晶体的表面劲度.在低温下,晶格势把晶面锚在晶格平面上,那么更远处的晶面也将保持与它接近.在高温下热涨落足够大,可使表面从上述有效势的影响中脱开,变成自由的、在原子尺度上粗糙的表面,很像一个液体那样的连续介质的表面.

这种表面锚在晶格上的直接结果是:在一个小面上无台阶的能量不是零.如果迫使左边的表面比右边的表面高出 a,这就形成一个台阶,它相对与晶格势能 V 的能量为β.但是一个粗糙表面不受任何势阱的束缚,由于 V 的涨落平均为零,无台阶能量为零.实验上证明当温度上升到粗糙化温度 T_R 时,β 随指数消失.而且 β 的所有阶温度导数均消失.这是典型的"无穷级"的 KT 相变.理论的计算是冗长的,但是理论给出的结果是明确的,下面给出一些理论结果,可以和实验作比较.

连续相变的理论给出在临界温度 T_R 表面劲度 $\gamma(T_R)$有一个普适值,由下式给出:

$$k_BT_R=\frac{2}{\pi}\gamma(T_R)a^2$$

此式称为普适粗糙化关系.上式是对圆柱对称的表面而言的,如果对任意对称,有两个不同的劲度分量,普适关系写为:

$$K_B T_R = \frac{2}{\pi}(\gamma_1 \gamma_2)^{1/2} a^2$$

理论在 T_R 附近的临界行为还有两个预言.第一是台阶能量 β 随指数消失:

$$\beta \propto \exp\left[-\frac{\pi}{2\sqrt{t\, t_c}}\right]$$

这里 $t = 1 - T/T_c$,参数 t_c 定义为:

$$t_c = \frac{2\pi^2 \sqrt{A(2)}\, U_0}{\gamma_0 a^2}$$

这里 $A(2) \approx 0.4$. t_c 表示晶体表面与下面的晶格的耦合强度.若 $t_c < 1$,则耦合是弱的,温度的临界区域大,台阶展宽;$t_c \approx 1$ 耦合强,台阶陡.关联长度 $\xi \approx \frac{k_B T_R}{\pi\beta}$ 在 T_R 附近也是指数发散的.理论还预言 t_c 大小控制着表面劲度重整化的幅值,因 $\gamma(T_R) = \gamma_0(1 + t_c/2)$.

另一个重要的预言是 γ 的温度依赖关系.在 T_R 以下劲度是无限的,所以晶体的曲率为零(小面是平的).这是因为台阶的自由能为非零值.表面能量 $\alpha(\phi)$ 的角变化在平的方向($\phi = 0$)有一个线性的尖点,$\alpha(\phi) = \alpha_0 = \frac{\beta}{\alpha}|\phi|$.在 T_R 以上表面劲度达到它的普适值 $\gamma(T_R)$,带有一个平方根的尖点:$\frac{\gamma(T)}{\gamma(T_R)} \approx 1 - \sqrt{|t|\, t_c}$.结果当温度降低,晶体曲率呈现一个平方根的尖点,直至它达到普适值,然后跳到零.这种行为在所有 KT 相变均如此,只是内容不同而已.

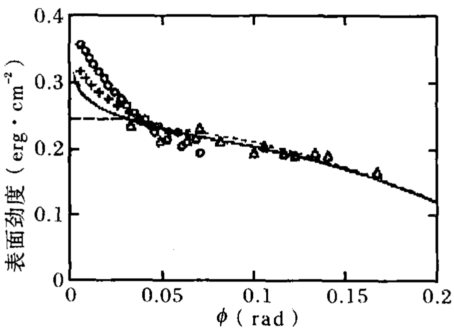


图 4.41 接近(0001)方向 hcp^{4}He 晶体的表面劲度 $\gamma(\phi)$ 随 ϕ 的变化

图中(---)、(+)和(○)是实验数据,实线是理论计算值.(1 erg = 0.1 μJ)

理论还对邻近表面的性质作了预言.此邻近表面的取向与高对称度的小面偏离一个小的角度 ϕ,预言了在 T_R 附近表面劲度 $\gamma(\phi)$ 与小角度 ϕ 的变化关系.实验和理论的比较表示在图 4.41 中.

晶体生长动力学对粗糙转变有影响,粗糙表面的生长速度由下式给出:

$$v = k[\Delta\mu + \lambda\Delta T/T]$$

式中 $\Delta\mu = \mu_L - \mu_C$,是液体与晶体的化学势

差，ΔT 是温差，$\Delta T = R_K[J_E + \lambda_J]$，$J = \rho_{CV}$ 和 J_E/T 分别是从液体到晶体跨过界面的质量流和熵流. k、R_K 和 λ 是三个耗散系数，k 为等温生长系数，R_K 是 Kapitza 热阻，λ 是 Onsager 系数，它决定热量在界面两边如何释放.

在经典晶体中 R_K 和 λ 为零，而 k 被质量和热的杂质扩散所掩盖，无法测量. 但在氦晶体中均可测量和计算，这样对生长动力学有了较好的了解，主要由热激发（^4He中的声子和旋子，^3He 中的声子和准粒子）的反射和透射决定.

光滑表面的生长速度和上面是不一样的. 光滑表面的生长需要台阶的横向转移. 这些台阶是由螺旋位错或热激活引起的，或者它已经存在于表面上. 这种情况下，在接近粗糙转变时表面的生长速度由下式给出：

$$v = k\Delta\mu\exp\left(-\frac{\pi\beta^2}{3d\rho_c\Delta\mu k_B T}\right)$$

式中 ρ_c 是晶体的密度. 上式能决定 β. 但是当 $\Delta\mu$ 太大或温度太接近 T_R，上面方程不成立. 因为当临界成核半径 $r_c = \beta/(d\rho_c\Delta\mu)$ 比涨落尺寸 ξ 大时，晶体才能生长，如果 $r_c < \xi$，则动力学起因的粗糙化将消失，它的判据为 $r_c/\xi = \beta^2/(d\rho_c\Delta\mu k_B T) < 1$.

图 4.42(a)给出上面的生长速度 v 的实验测量曲线，和指数行为很好的符合. 并由此决定的 β 也在图 4.42(b)中给出，图中的实线是理论计算值，与理论符合相当好. 理论拟合时用了三个参数：$T_{Rl} = 1.3$ K，$t_c = 0.58$，$L_0 = 4d \approx 2\xi_0$.

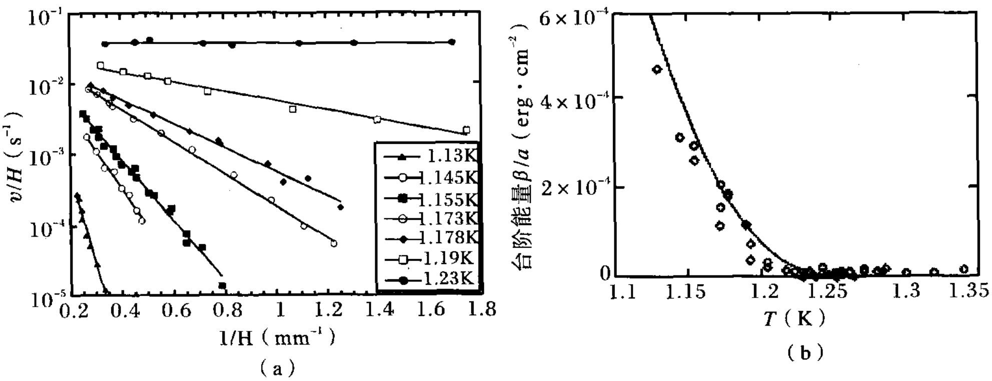


图 4.42

(a)^4He 晶体的 c 小面生长速度 v 与台阶高度 H 的关系（在平衡位置 $H=0$）；(b)^4He 晶体的 c 小面的台阶能量与温度的关系，$T_{Rl} = 1.3$ K 时 β 趋于 0

4.6.2 粗糙表面动力学，晶化波

在 1978 年，Andreev 和 Parshin 预言在低温下氦固体的熔化和结晶是一个无能量耗散的量子集体过程.因此在液体-晶体界面可以传播晶化波，它类似于无粘滞的经典液体的表面波.它的色散关系也与普通的表面波类似，势能均来自同样的重力和表面张力.晶化波与表面波不同的是质量流（因此有动能）来自晶体和液体的密度差.生长和熔化导致的界面位移要求在液体中有质量的流动，它正比于 $\delta\rho=\rho_c-\rho_L$.第二个差别是晶体是各向异性的，而晶化波也是各向异性的.所以普通表面波的衰减来自粘滞耗散，而晶化波的衰减主要来自表面机制.

晶化波可以从实验上直接测量到，在图 4.43(a)中给出了晶化波的波形.

理论上可以导出晶化波的色散关系：

$$\omega^2 = \frac{\rho_L}{\delta\rho^2}\gamma_x q^3 + g\frac{\rho_L}{\delta\rho}q,$$

g 为引力常数，γ_χ 为 χ 方向的表面劲度，频率 ω 和波矢 q 的关系类似于普通毛细引力波.上式中的第一项描述毛细波，主要在高频起作用，第二项为重力波.这样会出现从毛细波到重力波的过渡.实验测量的曲线在图 4.43(b)中给出.在 $q=20$ cm^{-1}处过渡到重力波（图中的 k 就是 q）.过渡的条件是波长大于毛细长度 $l_c=\sqrt{\frac{\gamma}{\delta\rho g}}$.这样从测量的曲线可得到表面劲度 γ 在不同方向的值.

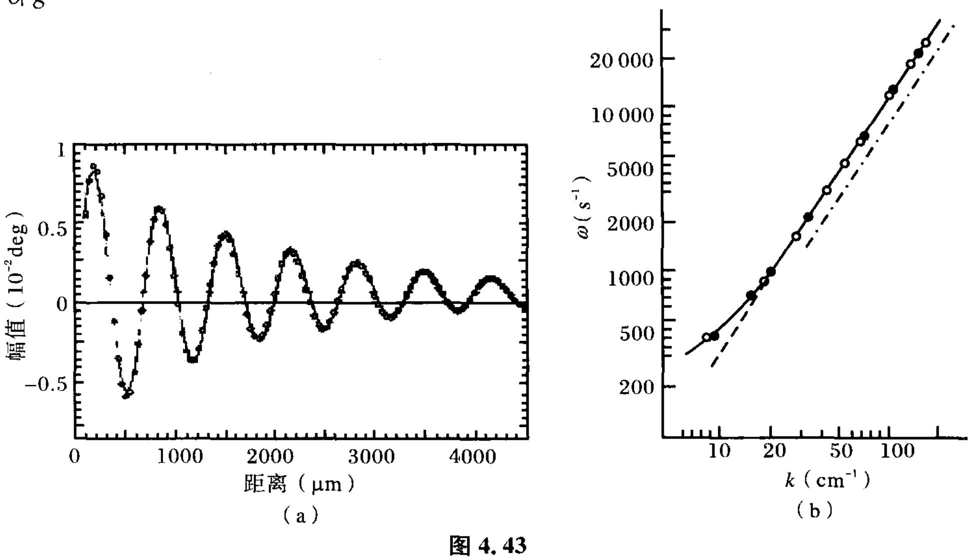


图 4.43

(a)^{4}He 晶体中晶化波的传播图；(b)^{4}He 晶体中晶化波的色散关系

如果晶化波存在耗散,那么在上面的色散关系中要加上一项虚部项($-\frac{\rho_c\rho_L}{\delta\rho^2}\frac{\mathrm{i}\omega q}{k}$,这里 k 为等温生长系数).耗散由生长系数 k 来描述,即 $v=k\delta\mu$,$\delta\mu$ 是液体与固体之间的化学势差.理论上得到在^{4}He 晶体中,耗散有三项组成,一是杂质或缺陷引起的常数项,各晶体之间不重复;第二项由声子散射引起,正比于温度的四次方;第三项由旋子散射引起,与温度是指数关系.这些在实验上都得到了证明.

4.6.3 光滑表面动力学

光滑表面与粗糙表面不同,它是由台阶的横向位移一层一层生长的,所以速度 v 与驱动力 $\delta\mu$ 通常是一个非线性函数.或者是这些台阶已成核,或者螺旋位错已在小面上,所以台阶早已存在.这两个不同的生长机制在经典晶体中已有很好的理解,这也在氦固体中观察到了.但是在氦固体中还观察到了其他若干生长模式,其物理机制至今还不清楚.

在 2D 核化机制中,要在无位错的台面上核化形成一个新的台面,需要产生一个台阶,这要求台面的自由能达到超过成核的临界半径时的能量.在实验中就要区分三个不同的范围.在高温和大的驱动力情况,台面需要在各处以高速率核化.这是"动力学粗糙化".在很低的温度和中等的驱动力情况,核化的概率小,完成每一层要求台面一层一层核化.这时生长速率简单正比于 $\exp(-E/T)$,这里 E 是核化所需的最低能量.实际上这个机制很难观察,因为在低温下的生长机制由 Frank - Read 位错对引起的螺旋生长机制占只要地位.在 T_R 附近有一个很小的温度区域,台面在不同的地方同时核化,有时候在表面生长.但是必须考虑台面的接合,这样上面的指数关系要改成 $\exp(-E/3T)$,这种生长模式在实验上观察到了,并用这个模型给出了^{4}He 晶体 c 小面的台阶自由能.

在螺旋生长机制中,螺旋生长来自 Frank - Read 位错对的源.生长速率与源的数目无关,而与每一个源的活性有关.移动台阶之间的平均距离通常很大,台阶的迁移率很大,可以和粗糙表面的迁移率相比.而小面的生长在相同的 $\delta\mu$ 下比粗糙表面的生长要慢得多,这就解释了为什么小面的存在要用慢速生长才观察到.

理论认为,在 $T=0$ K 存在零点量子扭折(zero-point quantum kinks),在氦的情况下能容易的从一个位置隧穿到另一个位置,形成局域化的准粒子,一个有限的量子扭折密度在 $T=0$ K 能够存在.在 $T\neq0$ K,台阶的迁移率由与热激发的相互作用限制,考虑声子散射的耗散,其行为将会从非相干散射行为的 T^3 过渡到相干散射行为的 T^4.这在实验上观察到了.

^{4}He 晶体的螺旋生长对 c 小面在 2 mK～200 mK 的温度范围的实验结果表示在图 4.44(a)中.从图中可看到,小面的生长速度随温度的降低很快增加.生长速度 v 与压差 δp 的关系理论上预言是平方依赖关系,但实验上只能在高温和低生长速度时才成立.在低温的依赖关系差不多是线性的.这些结果表明经典的台阶运动图像不成立,必须考虑台阶动力学的非线性效应.

从上面的实验数据可得到台阶的速度,大约在 200 m·s^{-1},这样大的速度就必须把起源于绕台阶的流体动力学质量流的台阶惯性考虑进来.所以除了通常的平方关系生长外,还有两个新的生长机制.一个称"惯性"范围,在很低温下速度与压差是线性关系.另一个是在高驱动力下的局域化范围,这时生长速率趋向饱和.在图 4.44(a)中,低温"惯性"范围能清楚看到,从数据可得台阶质量为 $m_s=(4\sim5)\times10^{-18}$ g·cm^{-1},这和理论是符合的.对局域化范围只能在图中最高生长速度时看到趋于饱和.从图中数据可得到在此范围的能量耗散速率为$(1\sim3)\times10^{-3}$.

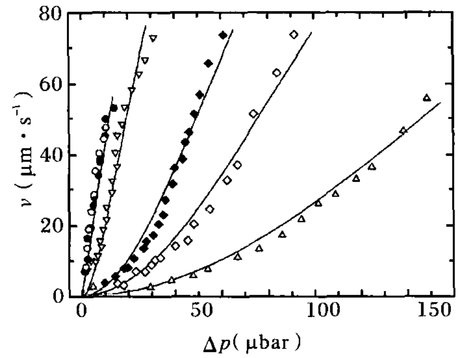
除了上面惯性引起的非线性效应外,另一个台阶动力学的非线性效应起源于移动的台阶引起的各种元激发的发射(^{4}He 晶体中的声子和旋子,^{3}He 晶体中的费米准粒子和磁化子).只要台阶的速度超过激发的相速度,此非线性效应就会发生.发射强度足够大时,台阶迁移率就下降到某一临界速度 v_c 以下.这个效应限制生长速度比惯性更强.如果 v_c 小,生长速度可由下式给出:$v=\dfrac{\rho_c v_c d^2}{2\pi(\beta+m_s v_c^2/2)}\delta\mu$.

^{3}He 晶体的临界速度 v_c 要比^{4}He 晶体小得多,这是因为库柏对破坏的速度很低,约 7 cm·s^{-1},故磁化子的速度在固体中也很低.台阶与磁化子的耦合很强,所以台阶的迁移率会因磁化子的发射而大大降低.^{3}He 晶体的小面生长的实验研究得到在过压大约是几个 mbar 下,速度 v 与 $\delta\mu$ 的关系差不多是线性的.假如在上面的生长速度公式中忽略动能项,则可从 v 与 $\delta\mu$ 的关系得到小面生长的台阶能量 β,2002 年对 10 个不同小面生长速度的测量得到的 β 与相应的台阶高度的关系表示在图 4.44(b)中,可得 $\beta\propto d^4$.但奇怪是 d^4 定律向下延伸到一个很小的台阶之间的距离,这表示在低温下台阶很窄,意味着与晶格耦合强,至今还无法解释.

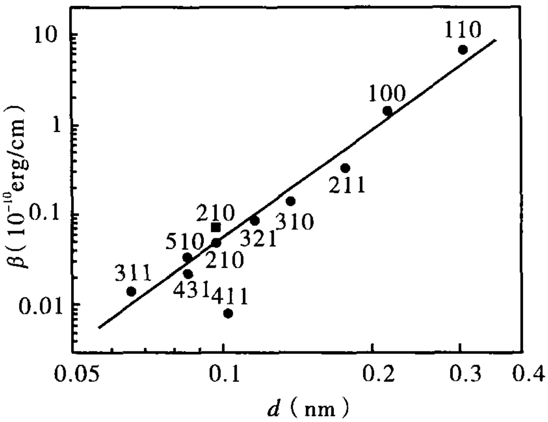
在^{4}He 晶体的小面生长中还发现两个反常的生长机制.在无螺旋位错情况下,小面仅由 2D 核化机制生长,这要求 1 bar 的过压.但在实验中发现,在无螺旋位错的^{4}He 晶体的 c 小面上,当过压慢慢增加到 1 个 mbar 的十分之几时,产生突发生长,随时间增加过压形成一个锯齿形.这种突发生长模式还无法解释.另一个反常的快速生长模式也是在^{4}He 晶体中发现的.晶体在加了一个电压脉冲的针尖上生长,低过压时生长很慢,生长机制应是螺旋生长模式.但当过压从 0.2 K 的 1 mbar 增加到 0.78 K 的 14 mbar 时,突然快速生长,速度高达 3.5 m·s^{-1}.此生长机制

可能与上面的突发生长机制有联系，应有进一步的实验和理论来揭示其机理.

实验和理论还对晶体生长的不稳定性(力学不稳定性与流体动力学不稳定性)以及枝状晶体和^{3}He 晶体在磁场中的熔化等进行了研究，有兴趣的读者可参考文献[129].



(a)



(b)

图 4.44

(a)^{4}He 晶体 c 小面生长速度与驱动压力的关系 从左到右温度为 2 mK,20 mK,50 mK,100 mK,150 mK,200 mK;(b)^{3}He 晶体在 0.55 mK 不同小面的自由能与相应的台阶高度的关系

参 考 文 献

[1] F. London. Superfluids Vol. 2. John Wiley & Sons, 1954.

[2] J. Wilks. The Properties of Liquid and Solid Helium. Oxford Univ. Press, 1967.

[3] 于渌,郝柏林. 相变和临界现象. 科学出版社,1984.

[4] J. Wilks and D. S. Betts. An Introduction to Liquid Helium. Oxford Univ. Press, 1987.

[5] J. A. Lipa and T. C. P. Chui. Phys. Rev. Lett., 51(1983), 2291.

[6] J. B. Mehl and Jr. W. Zimmermann. Phys. Rev., 167(1968), 214.

[7] L. D. Landau. J. Phys. (Moscow), 5(1941), 71; 11(1947), 91.

[8] V. P. Peshkov. J. Phys. (Moscow), 10(1946), 389.

[9] K. H. Bennemann and J. B. Ketterson. The Physics of Liquid and Solid Helium. Wiley-Interscience Press, Part Ⅰ 1976, Part Ⅱ 1978.

[10] P. P. Craig and J. R. Pellam. Phys. Rev, 108 (1957), 1109.

[11] E. M. Lifshitz and E. L. Andronikashvili. A Supplement to Helium. Consultants Bureau Inc., 1959.

[12] D. J. Bishop and J. D. Reppy. Phys. Rev. B, 22 (1980), 5171; I. Rhee, D. J. Bishop, F. M. Gasparini. Physica B, 165 & 166 (1990), 535.

[13] J. R. Pellam and W. B. Hanson. Phys. Rev., 85 (1952), 216.

[14] H. A. Fairbank and J. Wilks. Proc. R. Soc., A231 (1955), 545.

[15] R. A. Cowley and A. D. B. Woods. Can. J. Phys., 49 (1971), 177.

[16] R. Kronig. Physica, 19 (1953), 535.

[17] L. D. Landau and I. M. Khalatnikov. Zh. eksp. teor. Fiz., 19(1949), 637; 709.

[18] K. Ohbayashi, M. Udagawa, H. Yamashita, M. Watabe, N. Ogita. Physica B, 165 & 166 (1990), 485.

[19] K. Ohbayashi and M. Wababe. Elementary Excitations in Quantum Fluids. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989.

[20] D. Rugar and J. S. Foster. Phys. Rev. B, 30 (1984), 2595.

[21] A. Griffin and E. C. Svensson. Physica B, 165 & 166 (1990), 487.

[22] R. P. Feynman. Progress in Low Temperature Physics. Vol. I, ed. C. J. Gortor, North-Holland, 1955; Phys. Rev., 94 (1954), 262.

[23] R. P. Feynman and M. Cohen. Phys. Rev., 102 (1956), 1189.

[24] F. London, Phys. Rev., 54(1938), 947.

[25] N. N. Bogoliubov. J. Phys. (Moscow), 11(1947), 23.

[26] K. A. Brueckner and K. Sawada. Phys. Rev., 106(1957), 1117; 1128.

[27] E. C. Svensson. in 75th Jubilee conference on Helium-4. ed. J. G. Armitage. World Scien-

tific, 1983, P10.

[28] J.L. Lin and J.P. Wolfe. Phys. Rev. Lett., 71(1993),1222.

[29] M.H. Anderson, J.R. Ensher, M.R. Matthews, C.E. Wieman, E.A. Cornell. Science, 269(1995), 198; D.S. Jin, J.R. Ensher, M.R. Matthews, C.E. Wieman, E.A. Cornell. Czech. J. Phys., 46(1996) Suppl. S6, 3070.

[30] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. Van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, W. Ketterle. Phys. Rev. Lett., 75(1995),3969.

[31] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, E. A. Cornell. Science, 269(1995), 198; W. Petrich, M. H. Anderson, J. R. Ensher, E. A. Cornell. Phys. Rev. Lett., 74(1995), 3352.

[32] C.E. Wieman. Czech. J. of Phys., 46(1996) Suppl. S6, 2923.

[33] K. Huang. Statistical Mechanics. Wiley, New York, 1987, 2nd ed.

[34] N.J. Van Druten, C.G. Townsend, M.R Andrews, D.S. Durfee, D.M. Kurn, M.-O. Mewes, W. Ketterle. Czech. J. Phys., 46(1996) Suppl. S6, 3077.

[35] M.R. Andrews, M.-O. Mewes, N.J. Van Druten, D.S. Durfee, D.M. Kurn, W. Ketterle. Science, 273(1996),84.

[36] D.V. Osborne. Proc. Phys. Soc., A63(1950), 909.

[37] H.E. Hall. Phil. Trans. R. Soc. (Lond.), A250(1957),359.

[38] E.L. Andronikashvili and I.P. Kaverkin. Zh. eksp. teor. Fiz., 28(1955),126.

[39] A.D.B. Woods. Can. J. Phys., 39(1961), 1082.

[40] H.E. Hall and W.F. Vinen. Proc. R. Soc. (Lond.), A238(1956), 204.

[41] R.P. Feynman, Progress in Low Temperature Physics Vol. I, C.J. Gorter (ed.). North-Holland, 1955.

[42] W.F. Vinen. Proc. R. Soc., A260(1961), 218.

[43] P.W. Karn, D.R. Starks, Jr. W. Zimmermann. Phys. Rev. B, 21 (1980), 1797.

[44] G.B. Hess and W.M. Fairbank. Phys. Rev. Lett., 19(1967), 216.

[45] H.E. Hall. Phil. Trans. R. Soc., A250(1957),359.

[46] J.B. Mehl and Jr. W. Zimmermann. Phys. Rev. Lett., 14(1965),815.

[47] J.B. Mehl and Jr. W. Zimmermann. Phys. Rev., 167(1968), 214.

[48] G. W. Rayfield and F. Reif. Phys. Rev. Lett., 11 (1963), 305; Phys. Rev., 136 (1964), A1194.

[49] E.J. Yarmchuk, M.J.V. Gordon, R.E. Packard. Phys. Rev. Lett., 43(1979), 214; J. of Low Temp. Phys., 46(1982), 479.

[50] J.D. Reppy and D. Depatie. Phys. Rev. Lett., 12(1964), 187.

[51] W.F. Vinen. Proc. R. Soc., A240(1957), 114; 128; A242(1957), 493.

[52] R. DeBruyn Oubotter, K. W. Taconis, W. M. Alphen. Prog. Low Temp. Phys. Vol. 5,

C. J. Gorter (ed.). North-Holland, 1964.
[53] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii. Advances in Physics, 10(1961), 165.
[54] L. C. Jackson and L. G. Grimes. Advances in Physics, 7(1958), 435.
[55] C. H. Anderson and E. S. Sabisky. Phys. Rev. Lett., 24(1970), 1049; Phys. Rev. A, 7 (1973), 790.
[56] D. F. Brewer. Proceedings of the 10th Intern. Conf. on Low Temp. Phys. Vol I, P145, Moscow 1967.
[57] K. R. Atkins. Canad. J. Phys., 32(1954), 347; S. Franchetti. Nuovo Cimento, 4 (1956), 1504.
[58] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. J. Am. Chem. Soc., 60(1938), 309.
[59] 夏健生,王立顺,曹烈兆.低温与超导,17(1989),7.
[60] W. A. Steele. J. Chem. Phys., 25(1956), 819.
[61] V. M. Kontorovitch. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 30(1956), 805.
[62] E. Van Spronsen, H. J. Verbeek, R. de Bruyn Ouboter, K. W. Taconis, H. Van Beelen. Phys. Lett., A45(1973), 49; Physica, 77(1974), 570.
[63] K. R. Atkins, I. Rudnick. Prog. Low Temp. Phys., Vol Ⅵ (1970), 37.
[64] I. Rudnick, K. A. Shapiro. Phys. Rev. Lett., 9(1962), 191.
[65] J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless. J. Phys. C, 5(1972), 124; 6(1973), 1181; O. Penrose. Quantum Statistical Mechanics in the Natural Science. Plenum, New York, 1974.
[66] G. A. Williams. J. Low Temp. Phys., 89(1992), 91.
[67] D. F. Brewer. The Physics of Liquid and Solid Helium, eds. Bennemann and Ketterson, Part Ⅱ 1978, Wiley-Interscience, P573.
[68] Cao Lie-zhao, D. F. Brewer, C. Girit, E. N. Smith, J. D. Reppy. Phys. Rev. B, 33 (1986), 106.
[69] J. G. Dash. The Physics of Liquid and Solid Helium, eds. Bennemann and Ketterson, Part Ⅱ, 1978, Wiley-Interscience, P497.
[70] D. E. Beck. Mol. Phys., 14(1969), 311.
[71] D.S.贝茨著.金铎,冉启泽,曹烈兆译.极低温(mK)技术概论,P25,中国科学技术大学出版社,1995.
[72] D. S. Greywall. Phys. Rev. B, 27(1983), 2747.
[73] A. L. Thomson, H. Meyer, E. D. Adams. Phys. Rev., 128(1962), 509.
[74] G. Baym and C. Pethick. in "The Physics of Liquid and Solid Helium", ed. K. H. Bennemann, J. B. Ketterson, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978 Part Ⅱ, P1.
[75] D. Vollhardt. Rev. Mod. Phys., 56(1984), 99.
[76] K. Skold, C. A. Pelizzari. J. Phys. C, 11(1978), L589.

[77] D. W. Osborne, B. Weinstock, B. M. Abraham. Phys. Rev., 75(1949), 988.
[78] P. W. Anderson, P. Morel. Phys. Rev., 123(1961), 1911; P. W. Anderson and W. F. Brinkmann. Phys. Rev. Lett., 30(1973), 1108.
[79] R. Balian, N. R. Werthamer. Phys. Rev., 131 (1963), 1553.
[80] D. D. Osheroff, R. C. Richardson, D. M. Lee. Phys. Rev. Lett., 28(1972), 885.
[81] D. D. Osheroff, W. J. Gully, R. C. Richardson, D. M. Lee. Phys. Rev. Lett., 29 (1972), 920.
[82] J. C. Wheatley. Rev. Mod. Phys., 47 (1975), 415.
[83] K. H. Bennemann and J. B. Ketterson (eds). The Physics of Liquid and Solid Helium, Wiley-Interscience, Part Ⅱ 1978, C4.
[84] J. C. Wheatley. Prog. Low Temp. Phys., D. F. Brewer (ed), North-Holland, 1978 Vol. Ⅶa, C 1.
[85] P. Wölfle. Rep. Progr. Phys., 42(1979), 269.
[86] T. A. Alvesalo, T. Haavasoja, M. T. Manninen. J. Low Temp. Phys., 45(1981), 373.
[87] A. J. Leggett. Phys. Rev. Lett., 14(1965), 536.
[88] V. P. Mineev. Sov. Phys. Usp., 26(1983), 160.
[89] J. Wilks and D. S. Betts. An Introduction to Liquid Helium. Oxford Univ. Press, 1987, P91.
[90] J. P. Pekola, J. T. Simola, K. K. Nummila, O. V. Lounasmaa, R. E. Packard. Phys. Rev. Lett., 53(1984), 70; J. Low Temp. Phys., 58(1985), 555.
[91] P. L. Gammel, T. L. Ho, J. D. Reppy. Phys. Rev. Lett., 55(1985), 2708.
[92] J. M. Parpia, D. G. Wildes, J. Saunders, E. K. Zeise, J. D. Reppy, R. C. Richardson. J. Low Temp. Phys., 61 (1985), 337.
[93] A. J. Leggett. Rev. Mod. Phys., 47(1975), 331.
[94] J. E. Berthold, R. W. Giannetta, E. N. Smith, J. D. Reppy. Phys. Rev. Lett., 37 (1976), 1138.
[95] R. Newbury, J. Saunders, D. F. Brewer. Ref. [83] Part I, P. 27 and Part Ⅱ, P1001.
[96] D. C. Carless, H. E. Hall, J. R. Hook. J. Low Temp. Phys., 50 (1983), 605.
[97] P. W. Anderson and W. F. Brinkman. Ref. [83], Part Ⅱ, Chapter 3.
[98] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Phys. Rev., 108(1957), 1175.
[99] A. J. Leggett. Ann. Phys. (N. Y.), 85 (1974), 11.
[100] J. W. Serene and D. Rainer. J. Low Temp. Phys., 34 (1979), 589.
[101] R. Ruel and H. Kojima. Phys. Rev. B, 28(1983), 6582.
[102] H. Kojima, D. N. Paulson, J. C. Wheatley. Phys. Rev. Lett., 32(1974), 141; A. W. Yanov and J. D. Reppy. Phys. Rev. Lett., 33(1974), 631 and erratum 1030.
[103] P. Wolfle. Phys. Rev. Lett., 34(1975), 1377.

[104] E. D. Adams and G. G. Ihas (eds). Quantum Fluids and Solids—1983 , American Institute of Physics, 1983, P288.

[105] P. G. de Gennes. Phys. Lett., 44A (1973), 271.

[106] a. J. C. Davis and R. E. Packard. Reviews of Mod. Phys., 74 (2002), 741; b. S. Levy, E. Lahoud, I. Shomroni and J. Steinhauer, Nature, 449(2007), 579.

[107] J. C. Wheatley. in: Prog. Low Temp. Phys. Vol. Ⅵ, C. J. Gorter (ed), North-Holland, 1970.

[108] N. Nakamura, G. Shirota, T. Shigematsu, K. Nagao, Y. Fujii, M. Yamaguchi, T. Shigi. Physica B, 165 & 166(1990), 517.

[109] G. Baym and C. Pethick. Ref. [83], Chapter 2.

[110] W. Hsu and D. Pines. J. Stat. Phys., 38(1985), 283.

[111] I. M. Khalatnikov. The Physics of Liquid and Solid Helium, K. H. Bennemann and J. B. Ketterson (eds). Part Ⅰ. Chapter 1, 1976.

[112] G. Careri. in: Prog. Low Temp. Phys. Vol. Ⅲ, C. J. Gorter (ed). 1961, North-Holland.

[113] M. H. W. Chan. Czech. J. Phys., 46(1996) Suppl. S6, 2915.

[114] A. F. Andreev. Prog. Low Temp. Phys., D. F. Brewer (ed) Vol. Ⅷ, North-Holland, 1982. Chapter 2.

[115] M. Roger. J. H. Hetherington, J. M. Delrieu. Rev. of Mod. Phys., 55 (1983), 1.

[116] D. D. Osheroff. J. Low Temp. Phys., 87 (1992). 297.

[117] Z. Olejniczak, W. P. Kirk, A. A. V. Gibson, P. Kobiela, A. Czermak. Ref. [104], P1.

[118] W. P. Halperin, C. N. Archie, F. B. Rasmussen, R. A. Buhrman, R. C. Richardson. Phys. Rev. Lett., 32(1974), 927.

[119] J. S. Xia, W. Ni, E. D. Adams. Phys. Rev. Lett., 70 (1993), 1481.

[120] T. Shigi, T. Hata, S. Yamasaki, T. Kodama, Ref. [104], P47.

[121] M. Chapellier, M. Bassou, M. Devoret, J. M. Delrieu, N. S. Sullivan, J. Low Temp. Phys., 59 (1985), 45.

[122] M. W. Meisel. Physica B, 178 (1992), 121.

[123] H. Suzuki, J. Phys. Soc. of Japan, 35 (1973), 1472.

[124] G. A. Lengua and J. M. Goodkind. JLTP, 79(1990), 251.

[125] E. Kim and M. H. W. Chan. Nature 427 (2004) 225.

[126] E. Kim and M. H. W. Chan. Science 305 (2004) 1941.

[127] I. A. Todoshchenko, H. Alles, J. Bueno, H. J. Junes, A. Ya. Parshin, V. Tsepelin Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 165302.

[128] X. Lin, A. C. Clark M. H. W. Chan. Nature 449 (2007) 1025.

[129] S. Balibar. Rev. Mod. Phys., 77(2005), 317.

第 2 篇　介观物理

第5章　无序体系中的电子

5.1　Anderson 局域和迁移率边

20世纪80年代初中期介观物理的出现，究其原因，一方面是技术进步的推动，源于人们对电子器件小型化、高集成度、高运算速度的追求．同时，材料科学和微加工技术的进步使这一领域的实验研究成为现实可能；另一方面，从基础研究的角度，源于人们对固体中载流子运动的认识，特别是对固体中无序影响的认识的深入．本节将围绕这一问题展开．

5.1.1　Anderson 局域

在理想的晶态固体中，电子感受到的是具有平移对称性的周期场．但是实际上，总有杂质和缺陷等无序因素存在，使真实的势场偏离周期场．这种偏离，或称之为无规势的存在，导致对电子的散射，使描述电子状态的布洛赫波函数的相位经过平均自由程 l 的长度失去相干性(图5.1(a))．但此时，波函数还是扩展的，其范围仅受样品边界的限制．1958年 Anderson 指出[1]，如无序足够强，波函数可以是局域的，波函数的包络随距的增加指数衰减(图5.1(b))，即

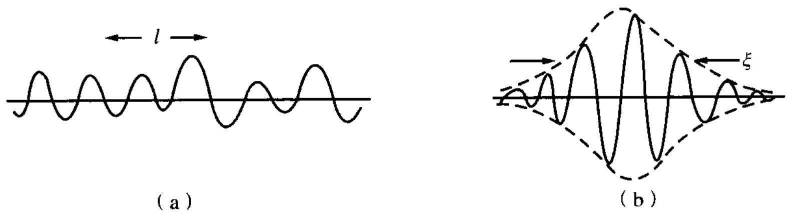


图5.1　波函数示意

(a) 平均自由程为 l 的扩展态波函数；(b) 局域长度为 ξ 的局域态波函数

$$|\psi(\boldsymbol{r})| \propto \exp(-|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0|/\xi), \tag{5.1}$$

其中，ξ 称为局域化长度(localization length).

假定有一周期势如图 5.2(a)所示，每个原子由一势阱表示并只有一个价电子，在孤立原子极限下占据在由图中原子势阱处水平短线表示的束缚能级 ε 上.在晶体中，这一原子能级展宽成带宽为 B 的能带.无序可以两种形式引入，一种是每一格点相对于平衡位置有一无规偏移，另一种是原子位置保持在格点上，势阱的深度从一个格点到另一格点无规变化(图 5.2(b)). Anderson 采用了后面一种无序，并取能量 ε 在不同格点上的分布概率 $\rho(\varepsilon)$ 为常数，在 $-\frac{1}{2}w$ 和 $+\frac{1}{2}w$ 之间为 w^{-1}，此外为零. Anderson 用微扰论格林函数方法证明了当 w/B 足够大时，价电子带中全部态都是局域的.

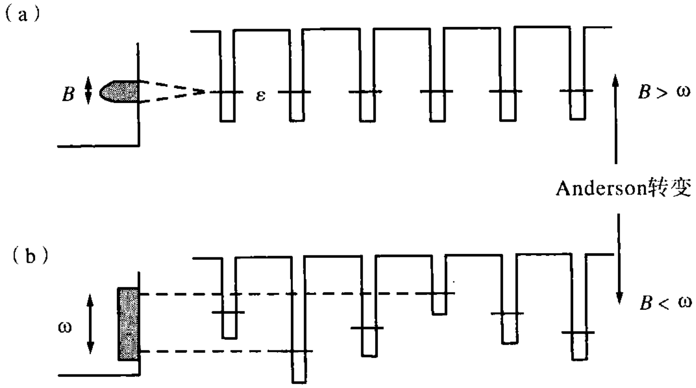


图 5.2 Anderson **转变的单电子紧束缚图像**

对 Anderson 原始文章详细的介绍超出本书范围.对他的结论，粗略地可作如下理解：在紧束缚近似中，晶体中电子波函数由原子轨道波函数的线性组合来近似，即

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_n a_n \varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n), \tag{5.2}$$

其中，$\varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$是以格点 n(坐标 $\boldsymbol{R}_n$)为中心的原子轨道波函数.从局域极限($B=0$)开始，考虑位置 i 处的一个未微扰局域态 $a_i=1, a_j=0$，($j\neq i$)，然后加进格点间的关联.如相邻格点间原子波函数的重叠积分为 T，一级微扰下相邻格点上的原子波函数将混入，混入态的振幅约为 $T/(\varepsilon_i-\varepsilon_j)$，高阶微扰项与此量的高次幂有关.无序很强时，相邻格点电子态的能量差 $\varepsilon_i-\varepsilon_j$ 很大，能量相近的电子态空间距离又较远，波函数交叠甚小，总起来无法导致扩展态的出现.

假定 ε_n 的分布宽度为 w，如 ε_i 在此分布的中心，z 个最近邻位置的 ε_j 值均匀分布在 w/z 个间隔内，$\varepsilon_i-\varepsilon_j$ 的最小值为 $|\varepsilon_i-\varepsilon_j|=w/2z$，$T/(\varepsilon_i-\varepsilon_j)$ 的最大值为 $2zT/w$，微扰展开是 $(2zT/w)$ 的幂级数，级数收敛要求 $(2zT/w)<1$，如认为收敛失效即为退局域. 则局域↔退局域的转变出现在 $2zT=w$ 处，由于 $2zT$ 恰好是理想晶体中紧束缚近似算出的带宽 B，这样就说明了 Anderson 局域的判据 $w>B$.

5.1.2 Mott 迁移率边

当无序足够强使 w/B 满足 Anderson 判据时，能带中所有的态均为局域态. Mott 进一步指出[2]，在无序程度较小时，带尾的态仍是局域的. 带尾态局域的原因易于通过对晶态材料中杂质态的研究得到了解.

在理想晶体中，单电子薛定谔方程为

$$H_0\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})=E_n(\boldsymbol{k})\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}),\quad(5.3)$$

其中 $V(\boldsymbol{r})$ 是周期场

$$V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)=V(\boldsymbol{r}),\quad(5.4)$$

$\boldsymbol{R}_n$ 是格矢，$\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 是单电子布洛赫波函数.

现考虑单个点缺陷，如附加势为 $U(\boldsymbol{r})$，则薛定谔方程为

$$[H_0+U(\boldsymbol{r})]\psi=E\psi.\quad(5.5)$$

当 $U(\boldsymbol{r})$ 的具体形式为未知时，难以作一般性的讨论. 考虑一简单的具体情况，假定点缺陷是半导体中的一个施主，则

$$U(\boldsymbol{r})=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r},\quad(5.6)$$

相当于处在介电常数 ε 的均匀介质中的氢原子势. 在势场 $U(\boldsymbol{r})$ 中运动的电子，类似于在外场作用下的电子，可用布洛赫波构成的波包描述. 当电子在施主上的束缚能远比导带价带间的能隙 E_G 小时，可以只考虑导带波函数，从而在构成波包的求和中去掉带指标 n

$$\psi=\sum_{\boldsymbol{k}}c(\boldsymbol{k})\psi(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}).\quad(5.7)$$

薛定谔方程(5.5)式的解易于得到，可参看文献[3]，能量本征值为

$$E_l=E_c-\frac{1}{l^2}\frac{e^4m^*}{32\pi^2\varepsilon^2\varepsilon_0^2\hbar^2},\qquad l=1,2,\cdots\quad(5.8)$$

其中，E_c 是导带底的能量. 基态的包络函数为

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^{*3}}}\exp\left(-\frac{r}{a_0^*}\right),\quad a_0^* = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}\frac{m}{m^*}\varepsilon. \tag{5.9}$$

可见电子形成束缚态，有与氢原子相似的能级分布，只是电子质量改成有效质量 m^*，并处在介电常数为 ε 的介质中. 许可的能级在导带底以下. 基态轨道的玻尔半径比自由氢原子的 0.053nm 大 $\varepsilon(m/m^*)$ 倍，对半导体 Si 和 Ge 而言，在 2nm 和 5nm 之间.

可见，单个杂质导致势场偏离周期场时，对 $U(r)<0$ 情形，能带底处分离出局域态. 对 $U(r)>0$ 的情形，类似的讨论可得出局域态将从带顶处分离出来. 杂质或缺陷的数量增加时，带外局域态的数目增加. 可以想象一理想晶体，在杂质缺陷浓度增加到一定程度，或相应地无序增加到一定程度时，能带上下边缘会出现局域态组成的带尾(图 5.3). 图中 E_c，$E_{c'}$ 是把局域态和扩展态分开的能量. 无序程度增加时，E_c 和 $E_{c'}$ 相互接近. 当其合二为一时，所有的态均为局域态，这就是前述 Anderson 局域(无序足够强时)的情形.

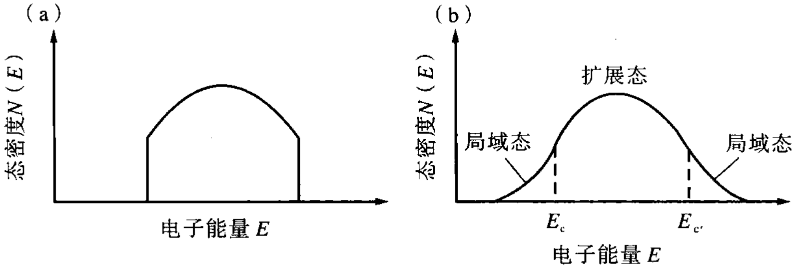


图5.3　理想晶体(a)和无序晶体(b)态密度(单位能量间隔中的状态数)示意

费米面处于扩展态区时，材料有非零的电导率. 费米面处在局域态区，绝对零度时电导率为零. 因此，Mott 称 E_c(或 $E_{c'}$)为迁移率边. 由于成分、压强、外电场等的改变把费米能级推过迁移率边时发生金属↔绝缘体转变，或局域↔退局域转变，一般称做Anderson转变.

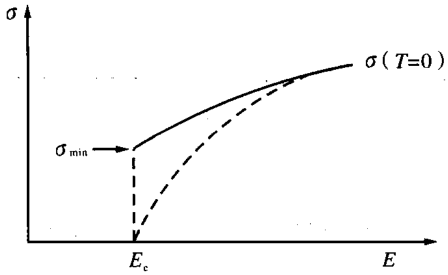


图 5.4　迁移率边 E_c 及连续、不连续两种可能的转变形式的示意

在局域↔退局域转变处电导率 σ 如何变化是人们十分关心的问题. 基于 Ioffe 和 Regel 关于金属平均自由程的下限为原子间距或 k_F^{-1} 的想法[4]，k_F 为费米波矢，Mott (1973)提出转变是不连续的[5]，如图 5.4 中实线所示. 从玻尔兹曼方程出发，在弱散射

情况下

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{e^2}{\hbar}\frac{n}{k_F^2}k_F l, \tag{5.10}$$

其中 n 为电子密度，τ 为散射的弛豫时间，l 为平均自由程. 考虑到 $k_F^3 = 3\pi^2 n$，以及 $k_F l \approx k_F a \approx 1$，$a$ 是一与晶格常数大体相近的微观尺度，可得在三维情况下，最小金属电导为

$$\sigma_{\min}^{3D} \approx \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{e^2}{\hbar}\right)\left(\frac{1}{a}\right). \tag{5.11}$$

早期的实验，支持这一结论. 其后的实验表明，这种跳跃式的变化，并不是体系的基态行为，详见评述文章[6].

5.1.3 一维和二维情形

Mott 和 Twose(1961)首先指出对于一维情形，不管无序有多弱，所有的电子态都是局域的[7]. 粗浅地可说明如下[8]：考虑一个一维晶格，其上无规地分布着一些散射中心. 在这个体系中传播的波 e^{ikx}，经数个平均自由程后将成为

$$Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \tag{5.12}$$

同时 $|A| \approx |B|$. 从粒子流守恒，可得到

$$|A|^2 - |B|^2 = 1. \tag{5.13}$$

如 $|A|$ 和 $|B|$ 近似相等，意味着 $|A|$ 和 $|B|$ 均要较大. 薛定谔方程的解如在此一维晶格左边为 e^{ikx}，其振幅将随 x 的增加指数增大. 如将在左侧的解写成实数形式 $\sin(kx+\eta)$，除去一般地讲 x 增加时振幅会加大外，对特定的 η 值，也会出现 x 增加时振幅指数减小，这相当于入射到一维晶格上的电子束被完全反射的情形.

考虑一维晶格中一段 PQ(图 5.5)，对解 $\sin(kx+\eta)$ 的某一相位 η_1，ψ 在 PQ 右侧指数衰减，对另一相位 η_2，ψ 在 PQ 左侧指数衰减，一般讲 $\eta_1 \neq \eta_2$，两个解在 PQ 段不能相配，如图 5.5 所示. 仅当 $\eta_1 = \eta_2$，两个解在中间相配，才是问题的定态解，相应的能量是体系的本征能量. 显然这个解是局域在 PQ 周围的.

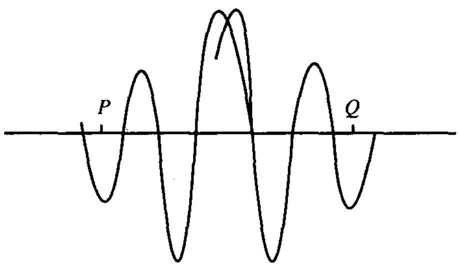


图 5.5 一维晶格中与非本征能量对应的波函数

对于二维体系，类似于三维情形，可算出

$$\sigma_{\min}^{2D} \approx c_2 \frac{e^2}{\hbar}, \tag{5.14}$$

这是一普适值，与具体材料有关的$(1/a)$因子不出现，根据 Licciardello 等的计算[9]，$c_2 \approx 0.1$.

与三维体系相同，$\sigma_{\min}$的概念又提供了一个便于了解在相对较高温度下得到的实验数据的有用参数，并不给出真正的低温极限.

5.2 局域化的标度理论

局域化的标度理论集中于体系维度及无序程度与局域化的关系，理论预言在三维体系中金属绝缘体转变是连续的，二维体系中所有的态都是局域的，因而并不支持 $\sigma_{\min}$的存在.

5.2.1 早期的工作

20 世纪 70 年代中期，Thouless 等人开始提出局域问题的标度描述[10]，对后来的工作有重要影响.他们考虑的是尺寸为 L 的 d 维立方体 L^d 和尺寸加倍，成为 $(2L)^d$ 立方体之间的联系.认为两者的本征态有所关联看来是合理的，问题是是否可通过一两个参数来给出这种关联.

$(2L)^d$ 块体的本征态可以看成是 L^d 块体本征态的线性组合.每个态在组合中的贡献大小，如在 5.1.1 小节中提到的，依赖于交叠积分和态间的能量差值.能量差的典型值是 L^d 块体中的能级间隔 ΔE，如 N_0 是单位体积的态密度，则

$$\Delta E = (N_0 L^d)^{-1}. \tag{5.15}$$

交叠积分比例于块体界面处边界条件改变所引起的本征态能量的移动 δE，它量度了块体内态对边界条件改变的灵敏程度.假定电子扩散到边界所需时间为 t_D，则

$$\delta E \approx \hbar / t_D. \tag{5.16}$$

如果 L^d 块体中的本征态是局域的，δE 将不敏感于边界条件，因而 $\delta E/\Delta E$ 将很小，$(2L)^d$ 块体中的本征态将主要局域在一个 L^d 块体中.相反地，如 $\delta E/\Delta E$ 较大，$(2L)^d$ 块体中的本征态将波及所有的 L^d 块体，因而是扩展的.这样，$\delta E/\Delta E$ 像是控制体系尺寸加倍本征态性质的单一参数，$\delta E/\Delta E$ 常称为 Thouless 比.

Thouless 进一步引入无量纲电导

$$g = G/(e^2/\hbar), \tag{5.17}$$

其中，G 是 L^d 块体的电导，并认为 g 直接关联于 $\delta E/\Delta E$. 这就使这个单一参数成为物理上的可测量量.

g 与 $\delta E/\Delta E$ 之间的联系可粗略论证如下：如 D 为扩散系数，则(5.16)式中的 t_D 还可写成

$$t_D \approx L^2/D, \tag{5.18}$$

采用爱因斯坦关系

$$\sigma = e^2 D N_0(E), \tag{5.19}$$

可得

$$\delta E \approx (\sigma\hbar/e^2)[L^2 N_0(E)]^{-1}. \tag{5.20}$$

从(5.15)式及(5.20)式

$$\frac{\delta E}{\Delta E} \approx \frac{\hbar}{e^2}\sigma L^{d-2}. \tag{5.21}$$

由于电导率为 σ，边长为 L 的 d 维立方体的电导

$$G = \sigma L^{d-2}. \tag{5.22}$$

按 g 的定义(5.17)式，立刻得到

$$g(L) = \frac{\delta E(L)}{\Delta E(L)}. \tag{5.23}$$

5.2.2　标度理论

标度理论的目标是试图了解在不同维度的体系中，$g(L)$ 如何随无序程度及体系尺度 L 变化. Abrahams 等四人在 1979 年的文章中引入参数

$$\beta(g) = \frac{\mathrm{d}\ln g}{\mathrm{d}\ln L} = \frac{L\mathrm{d}g}{g\mathrm{d}L}, \tag{5.24}$$

并认为 β 仅为 g 的函数[11]，即体系尺寸改变时，电导的变化仅由前一尺寸下的电导决定，电导是对体系有效无序程度的唯一测量.

对于 $\beta(g)$ 曲线的形式，Abrahams 等人认为可通过 $g\to\infty$ 和 $g\to 0$ 两渐近极限行为，并假定 $\beta(g)$ 连续和单调来决定.

当 g 很大时，体系处于扩展态，欧姆定律正确，根据 g 的定义(5.17)式及(5.22)式

$$g(L) = \frac{\hbar}{e^2}\sigma L^{d-2}, \tag{5.25}$$

因而其渐近形式为

$$\beta(g) = d - 2. \tag{5.26}$$

当 g 很小时，电子态是局域的，直流输运靠电子在能量相近的占据态和非占据态间的跳跃，如 5.1.1 小节所述，能量相近的局域态空间距离往往较远，跳跃矩阵元指数小，$L \gg \xi$ 时

$$g(L) = g_d \exp(-L/\xi), \tag{5.27}$$

因而

$$\beta(g) = \ln(g/g_d), \tag{5.28}$$

g_d 是与维度有关的常数.

对于维度 $d=1,2$ 和 3，β 作为 g 的函数的定性行为表示在图 5.6 中.

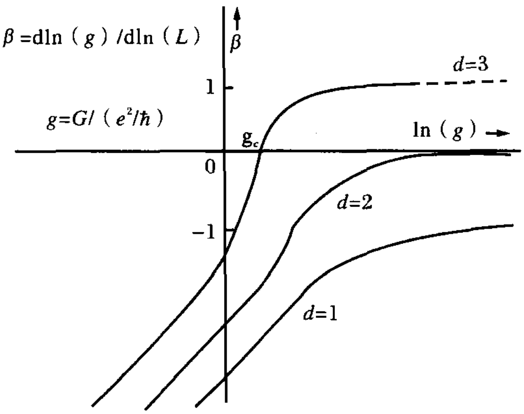


图 5.6 不同维度 $\beta(g)$ 的定性行为

低温极限（$T=0$）下标度理论的主要结果简述如下：

1. 三维体系

首先，有迁移率边存在．由于 g 大时，$\beta=1$，g 很小时，$\beta<0$，β 作为 $\ln g$ 的曲线一定要过零．设 $\beta=0$ 时的 g 取 g_c 值．假定体系的无序程度相应于在某一小尺度 l 上 $g_0>g_c$，即初始状态在 $\beta(g)$ 曲线的正半支上．尺度增加时，状态代表点将沿标度曲线向上走，最终到达 $\beta(g)=1$，体系为遵从欧姆定律的导体．如 $g_0<g_c$，$\beta(g_0)$ 为负，尺度增加时 g 减小，沿标度曲线向下走，最终到达局域态区，体系为绝缘体．g_c 是 g 的一个特殊值，对于这个值，g 在尺度改变下保持不变．但这是一个不稳定的“不动点”，很小的偏离会导致体系进入完全不同的导电区．

不稳定不动点与迁移率边对应．由于电流被费米面附近的电子传输，g_0 是能

量为 E_F 的电子所产生的电导.如样品的无序程度固定而 E_F 有所改变，g_0 将连续地改变.当 E_F 等于迁移率边能量 E_c 时，g_0 取临界值 g_c.

其次，标度理论给出在三维体系中，金属绝缘体转变是连续的(如图 5.4 中虚线所示)，不存在金属最小电导率 σ_{min}.

假定在 $\beta(g_c)=0$ 的右侧

$$\beta(g) = a[g(L) - g_c], \tag{5.29}$$

有线性关系，a 为 g_c 处的斜率.为符合 $g\to\infty$ 时 $\beta\to1$ 的渐近关系，可把(5.29)式的形式改变为

$$\beta(g) = \frac{a[g(L) - g_c]}{1 + a[g(L) - g_c]}. \tag{5.30}$$

尽管这是一个具体的形式，但后面得到的结果与此无关，具有一般性.

所要计算的是在某一小尺度 L_0 的 $g(L_0)=g_0$ 逐渐趋近 g_c 时，宏观尺度 L 的体系电导率相应的变化.将(5.30)式代入 β 的定义(5.24)式，并从 L_0 到 L 做积分，得到

$$\left[\frac{g(L) - g_c}{g(L_0) - g_c} \cdot \frac{g(L_0)}{g(L)}\right]^{\nu} \frac{g(L)}{g(L_0)} = \frac{L}{L_0}, \tag{5.31}$$

其中，$\nu = \dfrac{1}{ag_c}$.

对于宏观尺度 L，可用(5.25)式，$g(L)=\dfrac{\hbar}{e^2}\sigma L$，选择 L_0 使 g_0 足够接近 g_c，这样 $g(L)\gg g_c$.最后得到

$$\sigma = \sigma_c\left(1 - \frac{g_c}{g_0}\right)^{\nu}, \tag{5.32}$$

σ_c 为一常数.(5.32)式给出当 $g_0\to g_c$ 时，电导率趋于零.由于 g_0 与 g_c 的差值大体与 E_F-E_c 成比例，(5.32)式可改写为

$$\sigma = \sigma_c\left(1 - \frac{E_c}{E}\right)^{\nu}, \tag{5.33}$$

与 g_c 对应的能量 E_c 为迁移率边.(5.32)式及(5.33)式给出迁移率边附近电导率变化的形式，当 $E_F=E$ 趋于 E_c 时，σ 连续地过渡到零.

2. 二维体系

二维体系的 $\beta(g)$ 总小于零，在足够大的尺度上，唯一可能的是局域行为.即使体系是弱无序的，在尺度 l 上 g_0 很大，当尺度增加时，代表点沿标度曲线向下移动，最终到达完全的局域区，$\beta(g)\propto\ln g$.因此，二维体系没有真正的扩展态.在足够大的尺度下，即使无序很弱，电子态也是局域的.显然，σ_{min} 也不存在.

当 g_0 很大时,β 值接近于零,标度尺寸加大时,g 下降得很慢,体系有长的局域化长度 ξ,对于 $L<\xi$ 的二维样品,电子态是扩展的,仍表现出金属性行为.

3. 一维体系

β 值小于零,且绝对值较大,因而尺度增加时,很快进入局域范畴,与人们对一维体系的了解一致.

在 g 较大,趋于(5.26)式给出的欧姆行为极限值的区域,近似有

$$\beta = \frac{\mathrm{d}\ln g}{\mathrm{d}\ln L} = d - 2 - \frac{b}{g}, \tag{5.34}$$

其中 b 为常数,对于 $d=2$ 的二维体系,从尺度 l 积分到 L,可得

$$g(L) = g_0 - b\ln\left(\frac{L}{l}\right), \tag{5.35}$$

g_0 是尺度为 l 时的电导.从(5.35)式可见 g 随 L 以对数形式变化,是一种非欧姆定律行为,因为如果遵从欧姆定律,按(5.25)式,二维体系的 g 为常数,与 L 无关.

在一维和三维体系中,电导率在这一区域也有形式不同的依赖于体系尺度 L 的反常行为,这是体系进入完全局域化的先兆,称为弱局域化(weak localization),其存在已为实验所证实(参见 5.3 节).

在将标度理论和实验相比较时要注意到,理论给出的仅为体系的基态行为;同时,在这一理论中,着重的是概括在单一参量 g 中的体系无序程度的影响,并未考虑外加磁场、电子-电子相互作用的存在,这些因素可能会导致体系行为的变化。

5.3 弱局域化

对于标度理论所揭示出的弱局域化,Anderson 等[12] 和 Gorkov 等[13] 发展了有关的理论.有关他们用费曼图微扰论的严格处理,可参阅评述文章[6].Bergman[14] 以及 Khmel'nitskii 和 Larkin[15] 提出将弱局域化解释成源于载流子所受的相干背散射(coherent backscattering),给出了一个易于了解的直观的物理图像.本节将在此基础上进行讲述.详细的还可参阅王世光的文章[16].

5.3.1 相干背散射

按照传统的 Drude 理论,金属电导率如(5.10)式所示.电阻来源于晶体中的无

序或非理想性，一类是格点上原子偏离平衡位置的振动，一类是杂质原子（广义的是杂质原子和各种晶体缺陷）的存在．这种使晶体对理想周期性排列的偏离，导致对导电电子的散射．τ_0 是和杂质原子弹性散射的弛豫时间，τ_i 是和声子的非弹性散射的弛豫时间，总的

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{\tau_0}+\frac{1}{\tau_i}. \tag{5.36}$$

在简并的电子气体中，电子密度 n 为常数，电导率 σ 随温度的变化完全决定于 τ．温度降低时，电声子散射减弱，τ_i 加大，导致电导率的增加，或电阻率的下降．低温下剩余电阻率完全来源于 τ_0 的贡献，并与温度无关．尽管两种散射有不同的来源、不同的随温度变化关系，但在使导电电子运动受到阻尼从而产生电阻方面，传统的理论认为它们的作用是一样的．

20 世纪 70 年代末 80 年代初弱局域化理论和实验研究的一个重要成果是使人们认识到两类散射本质上的区别．

电子和杂质原子的弹性散射不改变电子的能量，只是使它从一个动量态如 $\boldsymbol{k}$，散射到另一个动量态 $\boldsymbol{k}'$．τ_0 是电子保持在某一动量态的平均时间．重要的是这种散射实际上是波和静态杂质势间的散射，入射波和出射波的相位有确定的关系，尽管因具体散射而异且有时难以计算．这种散射前后相位的确定联系，通常称为相位“记忆”，这种记忆具有时间反演不变性．电声子之间的非弹性散射，电子吸收或放出声子，导致能量的改变，τ_i 是电子在某一能量状态上的平均停留时间．尽管某一次具体散射，电子波函数相位有确定的变化，但和声子的散射在何时，何处发生，以及和何种声子作用，都是无规的，只能在统计意义上有所描述，其结果是电子最终失去了相位的记忆[17]．在液氦温度下，τ_i 可以比 τ_0 大几个数量级，电子可以被杂质散射很多次而不失去相位记忆，两类散射的区分是重要的．

对于金属，即尺寸 L 远大于弹性散射平均自由程 $l=v_F\tau_0$（v_F 是费米速度），远小于局域化长度 ξ 的体系中的电子，我们采用准经典的描述方法，即把电子看做一个粒子，由于和杂质原子的散射，其轨道为经典的无规行走路径．量子力学的特性体现在要附加一随时间变化的相位的因子．

按照费曼对量子力学的表述[18]，粒子在两点间的过渡，要考虑所有可能的路径，它们对两点间总的传播概率幅的贡献是相同的．但是当粒子的德布罗意波长，对于金属中的电子是费米波长 λ_F，比两点间距离 l 小很多时，可用经典方法处理．对于两点为两相邻杂质的情形，粒子在两点间自由飞行，轨道为直线．按照费曼的解释，经典路径是极值路径，即路径稍有变化，如某处稍有偏离时相位不变．经典轨道实际上是半径约为 λ_F 的直管，管内所有的路径相位大体相同，概率幅相加时不

会抵消掉.相反地对管外路径,稍有差别时相位有明显改变,总的贡献相消.准经典的处理的合理性来源于在金属中,一般而言 $\lambda_F \ll l$.

在实际金属中,从点 A 到点 B,电子可沿不同的无规行走路径到达(图5.7).总的过渡概率 P,如上所述是所有可能路径概率幅相加的绝对值的平方

$$P = \left|\sum_i A_i\right|^2 = \sum_i |A_i|^2 + \sum_{i \neq j} A_i A_j^*, \tag{5.37}$$

其中,A_i 是第 i 条路径的概率幅.(5.37)式右边第一项给出从 A 到 B 经典的扩散概率,第二项是不同路径间的量子干涉.由于许可的路径数很多,路径的长度又明显不同,因而概率幅的相位有显著的差别,导致对所有路径求和时,干涉项的平均值因不同路径相位的非关联性而消失,这就是在传统的固体电导理论中,包括 Drude 模型,相空间的玻耳兹曼方程,以及更普遍的理论形式,如久保(Kubo)公式,都略去相位相干性的原因.

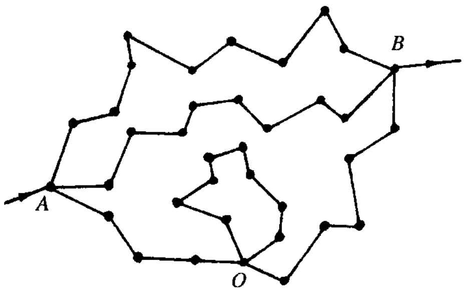


图5.7　电子从 A 到 B 走不同的路径

O 是路径的自相交点

在图5.7中,还有一类自相交的路径.处在图中 O 点的电子,可沿顺时针方向经多次散射,或沿反时针方向,经同样的、但顺序相反的散射回到 O 点(在 k 空间相当于处在 $\boldsymbol{k}$ 态的电子经多次散射到 $-\boldsymbol{k}$ 态的背散射).如相应的概率幅为 A_+ 和 A_-,由于所经受的均为弹性散射,具有时间反演对称性,概率幅有相同的绝对值和相位,即 $A_+ = A_- \equiv A$.这样找到电子在点 O 的概率

$$P(O) = |A_+|^2 + |A_-|^2 + 2\mathrm{Re}(A_+ A_-^*) = 4|A|^2. \tag{5.38}$$

这是经典值 $2|A|^2$ 的二倍.电子回到途中某一点概率的增加,意味着从样品一端到另一端的扩散系数下降,导致电导率的减小或电阻率的增高.这种发生在闭合路径上量子干涉的影响给出对经典电导率的量子力学改正.这是弱局域化的物理图像,是量子力学波函数叠加原理导致宏观可观察后果的独特范例.

弱局域化对 Drude 电导率的修正比例于无规行走路径发生闭合或路径自相交

的概率. 按经典的扩散理论, t 时刻返回到出发点 $r=0$ 的概率为

$$P(r=0,t)=(4\pi Dt)^{-d/2}, \tag{5.39}$$

其中, $D=v_F^2\tau_0/d$ 为扩散系数, d 为体系维度. 电子无规行走的路径, 实际上是尺度为 λ_F 的费曼管, 因而在 dt 时间内, 走过的体积为 $\lambda_F^{d-1}v_F dt$, 这样, 电导率量子力学改正的相对大小

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\approx-\int_{\tau_0}^{\tau_\varphi}\frac{\lambda_F^{d-1}v_F dt}{(4\pi Dt)^{d/2}}, \tag{5.40}$$

负号表示弱局域化的改正总是使电导率减小. 在(5.40)式中, 我们将积分上限 τ_i 改写为 τ_φ, 强调非弹性散射导致相位记忆的丧失. 由于 $\tau_\varphi\propto T^{-P}$, P 的大小与散射机制、维度等有关, 易于算出量子力学改正随温度的变化. 对三维、二维和一维体系, 分别是 $\propto T^{P/2}$, $\propto\ln T$ 和 $\propto -T^{-P/2}$. 严格计算得到的结果如下[6]

$$\Delta\sigma_{3D}(T)=\frac{e^2}{\pi^2\hbar}\left(\frac{1}{a}T^{P/2}-\frac{1}{l}\right), \tag{5.41a}$$

$$\Delta\sigma_{2D}(T)=P\frac{e^2}{2\pi^2\hbar}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \tag{5.41b}$$

$$\Delta\sigma_{1D}(T)=-\frac{ae^2}{\pi^2\hbar}T^{-P/2}. \tag{5.41c}$$

其中, T_0 是与 τ_0 有关的特征温度, a 是与非弹性散射有关的一个常数.

在 $\tau_\varphi\gg\tau_0$ 情形, 两次非弹性散射间电子扩散的距离为

$$L_\varphi=(D\tau_\varphi)^{\frac{1}{2}}. \tag{5.42}$$

考虑到 τ_φ 随温度的变化, 我们有 $L_\varphi=aT^{-P/2}$.

从(5.41)式可见, 温度下降时, 弱局域化改正使电导率的下降增加, 这是由于 τ_φ, 从而 L_φ 增加, 电子保持相位记忆的扩散运动范围加大, 需要计及更多的时间反演对称的闭合路径的贡献. 在(5.41)式中的维度指的是有效维度, 由体系的特征尺度和 L_φ 相比而定. 如金属薄膜厚度减小到远小于 L_φ 时, 电子在厚度方向保持着相位记忆, 退相位过程是二维的.

5.3.2 弱局域化磁阻

电子在磁场中运动, 波函数会获得附加的相位

$$\delta\varphi=-\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}, \tag{5.43}$$

其中, $\boldsymbol{A}$ 为磁矢势. 对一闭合路径, 沿顺时针方向和反时针方向回到原点的概率幅将有相应的变化

$$A_+ \to A_+ \exp\left(-\mathrm{i}\frac{e}{\hbar}\oint_+ \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}\right) = A_+ \exp\left(-\mathrm{i}\frac{e}{\hbar}\iint \boldsymbol{B}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{s}\right)$$

$$= A_+ \exp(-\mathrm{i}2\pi\Phi/\Phi_0),$$

$$A_+ \to A_+ \exp\left(-\mathrm{i}\frac{e}{\hbar}\oint_- \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l}\right) = A_- \exp\left(\mathrm{i}\frac{e}{\hbar p}\iint \boldsymbol{B}\cdot \mathrm{d}\,\boldsymbol{s}\right) = A_- \exp(\mathrm{i}2\pi\Phi/\Phi_0), \tag{5.44}$$

这里，$\Phi = \iint \boldsymbol{B}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{s}$ 是闭合路径所包围的磁通量，$\Phi_0 = h/e$ 是磁通量量子. 返回原点的概率

$$P(0) = 2 \mid A \mid^2 [1 + \cos(4\pi\Phi/\Phi_0)]. \tag{5.45}$$

由于$[1+\cos(4\pi\Phi/\Phi_0)]\leqslant 2$，与(5.38)式相比，可见磁场的作用由于破坏了时间反演不变性，是降低电子回到给定点的概率，因而导致正磁导或负磁阻的. 这种效应在从经典输运的角度看很弱的磁场下即可出现，(此时正常磁阻可以忽略)，是弱局域化存在的重要证据.

沿同一闭合路径相反方向行走的概率幅的相位差，从(5.44)式可知为

$$\Delta\varphi = 2\pi\Phi/(\Phi_0/2) = 2\pi BS/(\Phi_0/2). \tag{5.46}$$

回路面积不同，相位差亦不同. 平均而言，回路面积大到使相位差为 1 的量级以上时，不同回路的作用相互抵消. 按(5.42)式，t 时间内电子的扩散距离为$(Dt)^{\frac{1}{2}}$，闭合回路的面积可近似用 Dt 来表示. 这样，磁场的作用相当于对所要考虑的闭合回路面积的上限加以限制，或等价地在积分(5.40)式中引进积分上限时间 τ_{B}，τ_{B} 称为磁弛豫时间. 从 $\Delta\varphi\approx 1$，可得到 τ_{B}，即

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi BD\tau_{\mathrm{B}}}{(\Phi_0/2)} \approx 1, \quad \tau_{\mathrm{B}} \approx \frac{\hbar}{2eBD}. \tag{5.47}$$

在零磁场时，积分(5.40)式中的上限时间为相位记忆时间 τ_φ. 当 τ_{B} 和 τ_φ 可比时，磁场对弱局域化有重要影响. 对于 $\tau_{\mathrm{B}} \ll \tau_\varphi$ 的高场情形，利用(5.40)式，可得

$$\Delta\sigma = [\sigma(B) - \sigma(0)] \propto \ln B. \tag{5.48}$$

稍后将给出严格计算结果. 严格结果在强场时给出同样的渐近行为.

实际样品中，无规行走闭合回路的面积大小有很宽的分布. 从(5.45)式看，如能限制电子运动的路径，使闭合回路的面积大致相等，从而有相近的相位，在改变磁场时，可直接观察到干涉强弱，因而磁阻大小随磁场强度变化的振荡周期为 $\Phi_0/2$. 这方面的问题留在下一章中讨论.

5.3.3　自旋-轨道散射和磁散射

考虑电子具有自旋 $\boldsymbol{s}$，电子与杂质散射从 $\boldsymbol{k}$ 态到 $\boldsymbol{k}'$态的散射矩阵元为

$$V_{kk'}(1 + \mathrm{i}\varepsilon \boldsymbol{k} \times \boldsymbol{k}' \cdot \boldsymbol{s}) + J\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{s}. \tag{5.49}$$

其中,第一项包括杂质势的散射,以及自旋-轨道散射,后者表征电子自旋和散射产生的轨道运动间的相互作用. ε 称为自旋-轨道耦合系数,电子和原子序数为 Z 的类氢原子散射时

$$\varepsilon = \alpha Z^4, \tag{5.50}$$

其中,$\alpha = 1/137$ 为精细结构常数. 因此对于重的杂质原子,可有相当强的自旋-轨道相互作用. 如杂质原子具有局域自旋 $\boldsymbol{S}$,则要附加表征磁散射的第二项,J 为交换能.

当自旋-轨道耦合存在时,每次散射,电子自旋旋转一小的角度. 在沿闭合路径行走的整个过程中,自旋取向从初态 s 过渡到终态 s',可写成 $s' = \hat{R}s$,$\hat{R}$ 是旋转算符. 沿反方向行走经一系列时间反演散射的终态为 $s'' = \hat{R}^{-1}s$. 无外加磁场时,相反方向行走的概率幅原来是相长干涉的. 由于自旋-轨道耦合,s' 和 s'' 相对转动过大时,干涉将相消. 可以证明对强自旋-轨道耦合情形,相消部分超过相长部分[16,19],这使电子回到出发点的概率低于经典值,意味着使电导增加. 这种对材料电导率量子力学的改正,和弱局域化有同样的温度关系,如在二维体系中比例于 $\ln T$ 变化,但符号恰好相反,常称做反弱局域化(weak anti-localization).

在高场下,τ_{B} 小于自旋-轨道散射时间 τ_{so},电子自旋态几乎不变,体系表现出通常的弱局域化负磁阻. 低场下,$\tau_\varphi > \tau_{\mathrm{B}} > \tau_{\mathrm{so}}$,相消干涉,出现正磁阻. $\tau_{\mathrm{B}} \approx \tau_{\mathrm{so}}$ 时磁阻改变符号.

磁性杂质对电子的散射破坏回路的时间反演对称性,从而破坏正反方向行走的概率幅的相干性. 原因是磁散射时电子和局域的磁性杂质原子交换自旋,电子自旋旋转一角度,常称做"自旋反转"(spin-flip)过程. 电子正反向行走时和同样的一组磁性杂质散射,经受同样的自旋旋转,但顺序刚好相反,而在三维空间中,顺序相反的转动产生的自旋终态并不相同. 此外,在非零温度下,磁性杂质原子的自旋取向存在热涨落,与电子间的散射和电子-声子的散射相似,只能有统计意义上的描述. 因磁散射而破坏时间反演对称回路相位相干性的时间记做磁散射时间 τ_{s}.

对二维体系,各向同性散射,且弹性散射时间 $\tau_0 \ll \tau_{\mathrm{so}}$,$\tau_{\mathrm{s}}$ 和 τ_φ 时,严格的理论计算给出弱局域化对电导的修正

$$\Delta\sigma(T,B) = -\frac{e^2}{\pi h}\Big[\psi\Big(\frac{1}{2} + \frac{B_1}{B}\Big) - \psi\Big(\frac{1}{2} + \frac{B_2}{B}\Big) + \frac{1}{2}\psi\Big(\frac{1}{2} + \frac{B_3}{B}\Big) - \frac{1}{2}\psi\Big(\frac{1}{2} + \frac{B_4}{B}\Big)\Big]. \tag{5.51}$$

其中,$\psi(x)$ 是 digamma 函数

$$\begin{aligned}B_1 &= B_0 + B_{so} + B_s,\\ B_2 &= (4B_{so}/3) + (2B_s/3) + B_\varphi,\\ B_3 &= 2B_s + B_\varphi,\\ B_4 &= (4B_{so}/3) + (2B_s/3) + B_\varphi.\end{aligned} \tag{5.52}$$

特征场 B_n 与相应的散射时间相联系

$$B_n\tau_n = \frac{\hbar}{4eD}, \tag{5.53}$$

其中，$n=0$（杂质弹性散射）；s 为磁散射，so 为自旋-轨道散射和 φ 为非弹性散射.

为便于和实验结果对比，常用到固定温度 T 下的磁阻

$$\Delta\sigma(B) = \sigma_\infty\left[\frac{3}{2}f_2\left(\frac{B}{B_T}\right) - \frac{1}{2}f_2\left(\frac{B}{B_s}\right)\right], \tag{5.54}$$

式中，$f_2(x)=\ln(x)+\psi\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{x}\right)$，$\sigma_\infty=\frac{e^2}{\pi h}$，$B_T=B_2=B_4$，$B_s=B_3$.

在弱自旋-轨道散射和磁散射情形，(5.54)式有极限形式

$$\Delta\sigma(B) = \begin{cases}\dfrac{1}{24}\sigma_\infty\left(\dfrac{B}{B_\varphi}\right)^2, & B \ll B_\varphi;\\[2ex] \sigma_\infty\ln\left(\dfrac{B}{B_\varphi}\right), & B \gg B_\varphi.\end{cases} \tag{5.55}$$

如自旋-轨道散射很强时，极限形式为

$$\Delta\sigma(B) = \begin{cases}-\dfrac{1}{48}\sigma_\infty\left(\dfrac{B}{B_3}\right)^2, & B \ll B_3;\\[2ex] -\dfrac{1}{2}\sigma_\infty\ln\left(\dfrac{B}{B_3}\right), & B \gg B_3.\end{cases} \tag{5.56}$$

对二维体系，如超薄金属膜，实验中比较方便的是测量电阻 R，从 $\sigma=1/\rho$ 的关系，ρ 为电阻率，易于得到

$$\Delta\sigma = -\frac{\Delta R}{RR_\square}, \tag{5.57}$$

其中，$R_\square$是二维体系的方块电阻.

图 5.8 给出李国红等测量的 15nm 厚，1.8K 时 $R_\square = 7.93\Omega$ 的银膜磁电导[20]. 圆点是实验结果，实线是用(5.51)式的理论拟合曲线. 除去因温度稍有漂移，理论和实验有时有小的系统偏差外，总的符合是相当好的. 拟合得到的 τ_{so}不随温度变化，而 $\tau_\varphi \propto T^{-2.6}$，随温度的下降而增加. 1.8 K 的磁电导在低场下随场的增加而急速下降（正磁阻），源于强的自旋-轨道散射，以及此时大的 τ_φ 值. 15 K 时负磁电导（正磁阻）消失，此时 $\tau_\varphi \approx \tau_{so}$，非弹性散射和自旋-轨道散射有相近的强度. 在

88K,L_φ 仅为 l 的 2.5 倍时,他们还观察到了弱局域化导致的负磁阻.

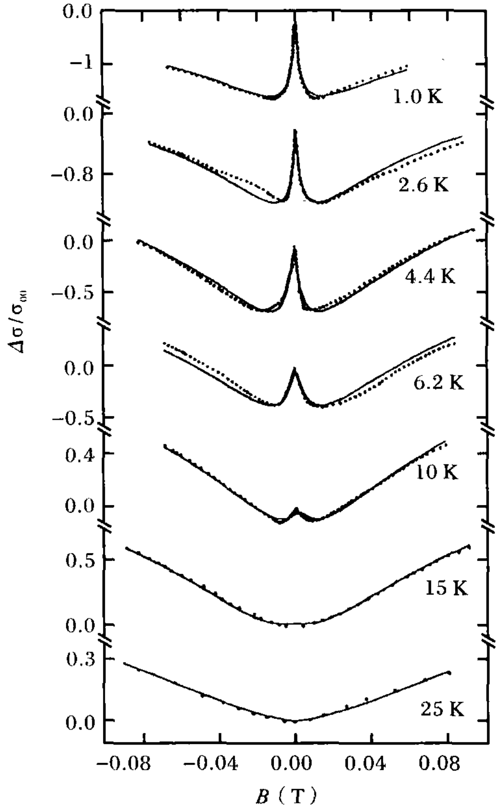


图 5.8　Ag 膜的低温磁电导 $\Delta\sigma/\sigma_\infty$ 随磁场 B 的变化

5.3.4　介观尺度

标度理论除去给出 $\sigma_{\min}$ 不存在,二维体系无金属基态等出人预料的结果外,还启示人们从 g 很大时的金属极限出发用微扰的方法系统地研究局域化效应.弱局域化是微扰处理适用的区域,微扰处理的正确性使理论和实验结果可定量地比较.总的讲,两者有相当好的符合,详见有关的评述性文章,如[6,14,16].理论和实验的一致,使弱局域化成为研究金属中各种特征散射时间的新工具.由于弱局域化对磁性杂质极为敏感,可检测到 10^{-4} 原子单层的表面 $3d$ 磁性杂质[21],远比用于此类研究的其他方法,如反常霍耳效应,极化电子隧道效应等灵敏,近年来也被用来研

究正常金属表面磁性原子间的相互作用及磁有序等.研究工作也进一步扩展到非均匀场、非均匀体系,可查阅近期文献,如[22,23]等.

对于本书第二篇而言,要强调的是,20世纪80年代初期的实验工作肯定了弱局域化物理图像的正确性,特别是揭示出弹性散射和非弹性散射间重要的区别.在液氦温度下,金属的弹性散射平均自由程 $l \approx 10^{-6}$ cm,非弹性散射平均自由程要大得多,例如可取1 cm左右,由(5.42)式,考虑到扩散系数 $D = v_F l/3$,可得 $L_\varphi \approx 10$ μm,这是电子在两次非弹性散射间无规行走扩散的空间距离.由于电子经弹性散射保持相位的记忆,常称电子在 L_φ 尺度内相位相干.这是一种不太严格的说法,只是表明如两个电子初始状态相同,和同样的一些杂质散射,走同样的无规行走路径,在路径终点处,两电子仍然有相同的相位,彼此相干.这样 L_φ 就定义了一个有物理意义的尺度,在这个尺度内,电子经多次(可到 10^4 次)散射仍保持相位记忆,出现一系列与量子力学相位相联系的物理现象,如干涉、衍射、本征模式等.文献上把尺度相当于或小于 L_φ 的小尺度体系称做介观体系(mesoscopic system),表示介于宏观体系与微观体系之间.有关介观体系的物理,将在随后的章节中讲述.介观体系的尺度为当前微加工技术所及,不仅使这一领域的研究在理论和实验上有很好的配合,而且涉及传统电子学器件小型化在物理方面的尺寸下限,以及根据新的量子力学效应设计新型器件的可能性,使介观物理的研究具有重要的应用背景.

5.3.5 电子-电子相互作用

弱局域化对电导的改正来源于单电子的量子干涉效应.事实上,导电电子的库仑相互作用也给出量子力学改正,且在二维体系中和弱局域化相似,改正随温度按对数形式变化.

金属中的电子之间有强的长程库仑相互作用,但大多数情况下,单电子近似仍是很好的近似,重要的原因是库仑相互作用受到电子云的屏蔽.在无序金属中情况有所不同.电子-电子相互作用是推迟的,电荷分布的突然改变不能被立即屏蔽.原因是电子以扩散的方式运动,完成屏蔽需要时间.无序电子体系中电子-电子相互作用的物理是一个大的研究领域,用费曼图微扰论的处理方法也超出本书范围.有兴趣的读者可参阅Efros和Pollak主编的书[24].

这里要指出的是,首先对二维情形严格的计算给出电导率的改正为

$$\Delta\sigma = P\frac{e^2}{2\pi^2\hbar}(1-F)\ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \tag{5.58}$$

和(5.41)式比,增加了因子 $(1-F)$,F 反映了电子-电子相互作用的强弱,在和实验比较时,常作为调节参数处理.有关 F 进一步的表述,可参阅文献[24].

其次，在实际样品中，弱局域化改正和库仑改正同时存在，由于相互作用效应不敏感于磁场，磁场较强时，弱局域化被抑制，得到的电导率的改正只来源于相互作用的贡献.

5.4 Landauer-Büttiker 公式

建立在散射矩阵基础上的 Landauer-Büttiker 公式特别适合于对介观体系电导的研究[25,26]，本节给出的公式在相继的两章中有不同程度的应用.

5.4.1 两端单通道情形

考虑如图 5.9(a)所示的体系.我们所要研究的一段无序导体，其中仅有弹性散射，两端各通过一理想导体 A,B 连接到理想电子库上.理想导体是指完全有序，电子在其中不受散射的导体，可以看成是电子波的理想波导管.理想电子库满足如下两条件：

(1) 所有入射的电子，不管其能量与相位，均被库吸收；

(2) 能不断地提供能量低于其化学势 μ 的电子，这些电子的能量及相位与所吸收的电子无关.

设库 1,2 的化学势分别为 μ_1,μ_2.加电压 V 使 μ_1 高过 μ_2，即

$$\mu_1 = \mu_2 + eV, \tag{5.59}$$

则有净电流流过.

在温度 $T=0$ 的低温下，电子库中的费米分布函数呈台阶形.库 2 中向左电子态与库 1 中能量低于 μ_2 向右电子态产生的电流相消，仅需考虑能量在 μ_1,μ_2 之间，从库 1 向右传播的电子态.进一步简化，假定作为连接线的理想导体为一维，只有一个许可的传播模式(参见 7.1 节)或通道，而我们关心的导体段，可看做一势垒(图 5.9(b))，对这一通道电子波的透射率为 T.对一维导体，在垂直方向对尺寸的限制，导致能量分裂成一系列一维子带，带底能量记为 $E_n(n=1,2,3,\cdots)$，电子波在沿导体方向仍以行波方式传播.能量作为波矢 k 的函数可写为

$$E_n(k) = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{5.60}$$

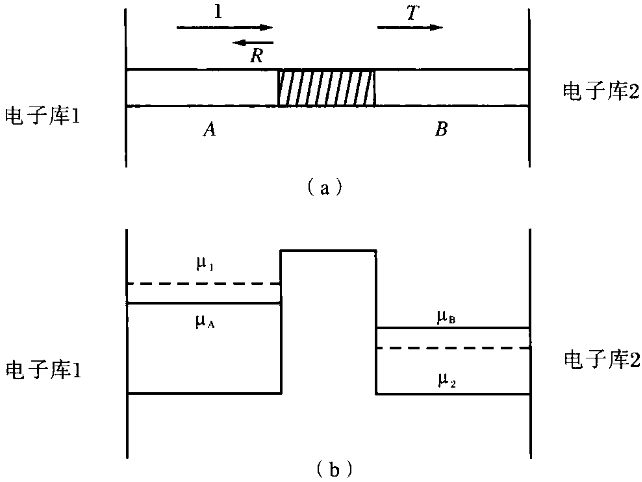


图5.9 与电子库相连的两端导体示意(a)及相应的能量图(b)

仅有一个许可的传播模式或通道意思是在上式中只取 $n=1$. 如处于 k 态的电子速度记为 v_k,则向右的净电流为

$$I = 2eT\int_{\mu_2}^{\mu_1} v_k \frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}E_k}\frac{\mathrm{d}E_k}{2\pi} = \frac{2e}{h}T(\mu_1 - \mu_2). \tag{5.61}$$

在(5.61)式的推导中,用到了 $v_k = \hbar^{-1}\mathrm{d}E_k/\mathrm{d}k$. 因子 2 来源于每个 k 态有两个电子. E_k 是能量 E 作为 k 的函数的简写. 按照电导的定义及(5.59)式,两端单通道器件电导

$$G_c = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h}T. \tag{5.62}$$

此即 Büttiker 公式[27].

一般地讲,电流流过时,理想导体引线上的化学势 μ_A,μ_B,有别于电子库的化学势 μ_1,μ_2(图 5.9(b)). 势垒本身的电导

$$G = \frac{I}{V_{AB}} = \frac{eI}{\mu_A - \mu_B}, \tag{5.63}$$

将与 G_c 不同. 为搞清其间的差别,需要知道 $\mu_A - \mu_B$ 与 $\mu_1 - \mu_2$ 之间的联系.

为简单起见,讨论温度为零的情形. 设一维理想导体单位长度的能态密度为 $N_1(E)$,则理想导体 A 的电子气密度为

$$n_A = \int_0^{\mu_A} N_1(E)\mathrm{d}E. \tag{5.64a}$$

也可将此与势垒的透射率和反射率相联系，如来自库 1，库 2 电子的透射率和反射率分别是 T,R 及 T',R'，考虑到 $N_1(E)$中包括了 $+k$ 态及 $-k$ 态的电子，势垒左边的电子气密度还可写为

$$n_l = \frac{1}{2}\int_0^{\mu_1} N_1(E)(1+R)\mathrm{d}E + \frac{1}{2}\int_0^{\mu_2} N_1(E)T'\mathrm{d}E. \tag{5.64b}$$

从 $n_A = n_l$，有

$$\int_0^{\mu_A} N_1(E)\mathrm{d}E = \frac{1}{2}\int_0^{\mu_1} N_1(E)(1+R)\mathrm{d}E + \frac{1}{2}\int_0^{\mu_2} N_1(E)T'\mathrm{d}E. \tag{5.65}$$

对 $n_B = n_r$，类似地可写出

$$\int_0^{\mu_B} N_1(E)\mathrm{d}E = \frac{1}{2}\int_0^{\mu_2} N_1(E)(1+R')\mathrm{d}E + \frac{1}{2}\int_0^{\mu_1} N_1(E)T\mathrm{d}E. \tag{5.66}$$

在 μ_1 和 μ_2 相差较小的情况下，忽略在 μ_1,μ_2 附近态密度的差别，(5.65)式与(5.66)式相减得

$$\mu_A - \mu_B = R(\mu_1 - \mu_2). \tag{5.67}$$

(5.67)式的推导中用了粒子流守恒条件

$$\left.\begin{aligned} T + R = 1, \quad T' + R' = 1,\\ T + R' = 1, \quad R + T' = 1. \end{aligned}\right\} \tag{5.68}$$

这样，势垒本身的电导，从(5.63)式的定义及(5.61)式得

$$G = \frac{2e^2}{h}\frac{T}{R} = \frac{2e^2}{h}\frac{T}{1-T}. \tag{5.69}$$

此即 Landauer 公式[28].

5.4.2　接触电阻

公式(5.62)式的正确性似乎值得怀疑，因为当样品中没有弹性散射，透射率 $T\to 1$时，电阻并不为零，而是趋于常数值$(2e^2/h)^{-1}$，即“理想”导体有非零的电阻. Landauer 最初给出的公式(5.69)式似乎与直觉一致，$T=1$时给出零电阻.

比较(5.62)式和(5.69)式，可看出

$$G_c^{-1} = G^{-1} + h/2e^2. \tag{5.70}$$

Imry 指出[29]，$\dfrac{h}{2e^2}$源于窄的理想导线和电子库间的接触电阻，每一通道每个接触

的电阻为$\left(\frac{h}{4e^2}\right)$. 这样(5.70)式可理解为对于两端体系,总电阻是势垒电阻和两个接触电阻之和.

接触电阻与中间导体的电阻无关,连接两电子库的导体为无散射的理想导体时亦存在. 接触电阻来源于几何原因,两个各自电子均处在平衡状态的大的导体(电子库)仅通过一理想的细孔道相连. 接触电阻的存在,从理论上可参阅 Sharvin 对上述"点接触"电阻的经典(非量子力学的)计算[30]. 他得到每通道每接触的电阻为$\hbar/e^2$,与此处给出的同数量级. 实验上为 1988 年量子点接触的电导量子化(参阅 7.2.1 小节)所证实. 电导量子化的台阶值为 $2e^2/h$,与(5.70)式给出的结果完全一致.

两端测量时,接触电阻无法避免,Büttiker 公式(5.62)式给出实际测量值,更为实用.

5.4.3　两端多通道情形

当连接的理想导体不是严格的一维而是具有一定的截面积 A 时,在(5.60)式中,由于横向尺寸限制导致的分立能量 E_n 与严格一维情形只能取 $n=1$ 不同,可有 $n=1,2,\cdots,N_c$ 个许可值,即可有 N_c 个导电通道. N_c 的数量级为 Ak_F^2.

图 5.10 给出两端多通道情形的示意. 其中 S 是被研究系统,简化成一多通道散射中心. 从左边第 j 个通道入射的电子有概率 $T_{ij}=|t_{ij}|^2$ 透射到右边第 i 个通道,同时有概率 $R_{ij}=|r_{ij}|^2$ 被反射回左边第 i 个通道. 总的透射或反射到第 i 个通道的概率为

$$T_i = \sum_j T_{ij};\ R_i = \sum_j R_{ij}. \tag{5.71}$$

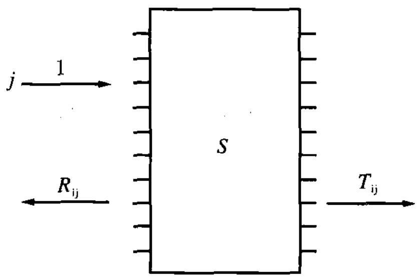


图 5.10　两端多通道情形示意

粒子流守恒要求

$$\sum_i T_i = \sum_i (1 - R_i). \tag{5.72}$$

多通道的 Landauer-Büttiker 公式可简单地从单通道情形(5.61)式推广得到,即

$$I = \frac{2e}{h}\left(\sum_{i=1}^{N_c} T_i\right)(\mu_1 - \mu_2). \tag{5.73}$$

和(5.61)式一样,由于 μ_1,μ_2 相差较小,忽略了透射率对能量的依赖关系.这样

$$G_c = \frac{2e^2}{h}\sum_{i=1}^{N_c} T_i = \frac{2e^2}{h}\sum_{i,j=1}^{N_c} T_{ij}. \tag{5.74}$$

5.4.4 多端情形

对多个电极(电子库)的情形,可引入一个参考化学势 μ_0,小于或等于所有端电极上化学势 μ_i 中的最小值.在 μ_0 以下的能量范围内,类似于对两端情形的讨论,在低温极限下,由于各电极引线中的 $+k$ 和 $-k$ 态均被填满,对电流的净贡献为零,仅需考虑 $\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_0$ 能量范围中状态的贡献.

先讨论单通道情形,设 T_{ij} 是第 j 个电极入射的电子透射到第 i 个电极的透射率,R_{ii} 是第 i 个电极入射的电子被反射回同一电极的概率.第 i 个电极发射的总电流,按(5.61)式为$(2e/h)\Delta\mu_i$,由于一部分被反射,下降为$(2e/h)(1-R_{ii})\Delta\mu_i$;其他电极发射电流向第 i 个电极的透射使电流进一步下降.因此第 i 个电极中的总电流

$$I_i = \frac{2e}{h}\left[(1 - R_{ii})\mu_i - \sum_{j\neq i} T_{ij}\mu_j\right]. \tag{5.75}$$

这里用到了在参考化学势 μ_0 处,各电极对 I_i 贡献的总和为零.

对多通道情形,透射率要写成 $T_{ij,mn}$ 的形式,表示第 j 个电极沿第 n 个通道入射的电子透射到第 i 个电极第 m 个通道的概率.类似地反射率写成 $R_{ii,mn}$,表示在第 i 个电极沿第 n 个通道入射的电子沿第 m 个通道反射回同一电极的概率.由于第 i 个电极中的电流是各通道电流之和,类似于(5.75)式

$$\begin{aligned} I_i &= \sum_n I_{in} \\ &= \frac{2e}{h}\sum_n\left[\left(1 - \sum_m R_{ii,mn}\right)\mu_i - \sum_{j\neq i}\sum_l T_{ij,nl}\mu_j\right] \\ &= \frac{2e}{h}\left[\left(N_i - \sum_{n,m} R_{ii,mn}\right)\mu_i - \sum_{j\neq i}\mu_j\sum_{n,l} T_{ij,nl}\right], \end{aligned}$$

其中，N_i 为第 i 个电极引线中的导电通道数. 引入总透射率及总反射率

$$T_{ij} = \sum_{n,l} T_{ij,nl}, \tag{5.76}$$

$$R_{ii} = \sum_{n,m} R_{ii,mn}, \tag{5.77}$$

则第 i 个电极引线中电流

$$I_i = \frac{2e}{h}\Big[(N_i - R_{ii})\mu_i - \sum_{j\neq i} T_{ij}\mu_j\Big]. \tag{5.78}$$

这里的因子 2，类似本节中其他有关电流、电导的公式，来源于每一 k 态有两个电子. 文献上常碰到略去 2 的情况，或为略去自旋的简单处理，或磁场足够强，自旋简并被解除.

有关 Landauer-Büttiker 公式更详尽的讨论可参阅郑厚植的评述文章[25]. 在田光善的文章[26]中，对 Landauer-Büttiker 公式与 Kubo 公式的关系给了极好地说明.

第6章 扩散区物理

6.1 Aharonov-Bohm (AB)效应

在经典电动力学中，与电磁场相联系的标量势和矢量势是作为一种辅助，为数学计算方便而引进的.基本运动方程总可用仅涉及场的形式表达，场是有直接物理意义的物理量.

量子力学本质上有所不同.粒子的运动方程是描述其状态的波的薛定谔方程.薛定谔方程的形式源于对经典运动方程的正则表述，标量势和矢量势无法从基本方程中去掉，是物理上的实在.基于这种看法，1959 年 Aharonov 和 Bohm 建议了有关电子波干涉的实验[31].

图 6.1 是他们建议的有关磁矢势影响实验的示意.电子束在左边窄缝处分成 1,2 两束，然后会聚到右边干涉屏上，磁通量 Φ 完全限制在中心无限长的螺线管中.从经典物理的观点，电子束通路上没有磁场，没有磁力作用在电子上，螺线管中的磁通量不会产生任何影响.然而按照量子力学，电子将感受到与磁通量 Φ 相联系的矢势的存在.这里，矢势的强度为 $A(r)=\Phi/2\pi r$，方向与从螺线管中心到位置 $\boldsymbol{r}$ 的矢径垂直.假定磁通量 $\Phi=0$ 时，在干涉屏上电子波函数为 $\psi_0(\boldsymbol{r}_0)$，与路径无关.

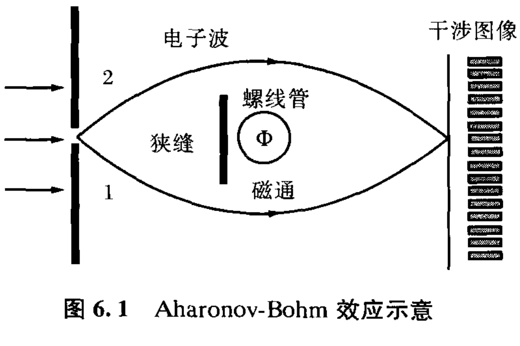


图 6.1 Aharonov-Bohm 效应示意

磁通量 Φ 不为零时，如 5.3.2 小节所述，波函数将附加一与矢势 $\boldsymbol{A}$ 有关、依赖于路径的相位. $\psi_j(\boldsymbol{r}_0)=\psi_0(\boldsymbol{r}_0)\exp(\mathrm{i}\varphi_j)$， $j=1,2$.在屏上两电子束的相位差

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{e}{\hbar}\int_1 \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} + \frac{e}{\hbar}\int_2 \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \frac{e}{\hbar}\oint \boldsymbol{A}\cdot \mathrm{d}\,\boldsymbol{l} = \frac{2\pi\Phi}{(h/e)}. \tag{6.1}$$

与 5.3 节类似，在屏上干涉图像的强度为

$$|\psi_1(\boldsymbol{r}_0) + \psi_2(\boldsymbol{r}_0)|^2 = 2|\psi_0(\boldsymbol{r}_0)|^2\{1 + \cos[2\pi\Phi/(h/e)]\}. \tag{6.2}$$

这意味着干涉图像的强度随磁通量 Φ 周期性变化，周期为磁通量子 $\Phi_0 = h/e$. 在 5.3.2 小节的末尾，我们曾提到观察源于闭合回路干涉的磁阻振荡的可能性，其周期为 $\Phi_0/2 = h/2e$，恰好为此处周期 Φ_0 的一半.

AB 效应首先在 1960 年为 Chambers 所证实[32]. 他将标准的电子显微镜改装成一干涉仪. 两电子束中心的磁通量 Φ 靠一直径 1μm，长 0.5mm 的铁晶须建立. 晶须位置改变时，观察到了预期的干涉图形变化. 此后，AB 振荡还在超导体和铋单晶中观察过. 到 20 世纪 80 年代初，人们进一步用超导屏蔽将磁通量完全限制在有限区域内，证实了 AB 效应[33,34]. 这些实验的共同点是电子束在途中不受散射，其相位相干性没有受到破坏.

对于弹性散射平均自由程 $l<$样品尺度 $L<$局域化长度 ξ，处在扩散区的正常金属，电子经多次散射，以扩散的方式传播，走着无规行走的路径，是否能观察到 AB 效应并非显而易见. 事实上，这是争议了 20 多年的问题，只有少数人认为 AB 振荡仅会受到非弹性散射的破坏.

6.1.1　$h/2e$ 周期磁阻振荡的观察

直到 1981 年，有关在正常金属中是否能观察到 AB 效应的讨论还完全停留在理论上. 1981 年 Altshuler 等将弱局域化理论（5.3 节）用于复连通区，预言在长的（长度$\gg L_\varphi$）薄壁正常金属圆筒中，只要直径 $D\approx L_\varphi$（图 6.2），就可以观察到纵向

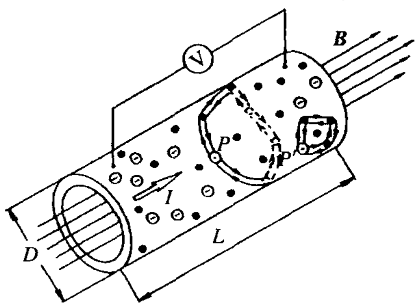


图 6.2　薄壁金属圆筒 $h/2e$ 周期磁阻观察示意

电阻随磁通量周期为 $h/2e$ 的振荡[35]. 按照(5.3节)中的讨论,这来源于薄壁圆筒将电子无规行走环绕圆筒闭合回路(如图6.2中从 P 点出发的回路)的截面积限制在很接近于 $\pi D^2/4$,从而根据(5.45)式,磁阻振荡有大致相同的周期. 那些不环绕圆筒的闭合回路(如从 P' 点出发的),包围零磁通,对磁阻没有贡献.

数月后, Altshuler 等的建议为 Sharvin 父子漂亮的实验所证实[36]. 他们在细石英丝上蒸镀镁膜,形成直径约 1μm,厚 20nm,长 1cm 的圆筒,观察到了清晰的周期为 $h/2e$ 的磁阻振荡. 这一实验,随后为其他实验室所证实. 图6.3给出 Altshuler 等锂圆筒实验的结果[37]. 图中虚线是按照样品几何,取 $L_\varphi = 2.32\mu m$ 的理论计算结果,和实验有相当好的符合. $h/2e$ 周期磁阻振荡的振幅随磁场增加而逐渐减弱,原因是轴向磁场同时也进入圆筒壁,对有限壁厚,磁场足够高时,会使包围面积稍有不同的闭合回路正反向传播相位差的差别明显,从而贡献相消. 粗略地估计,最大与最小回路所围面积差为 $2\pi Dw$, w 是圆筒的厚度. 当通过这一面积的磁通量约为 $h/2e$ 时,振荡将受到明显的减弱.

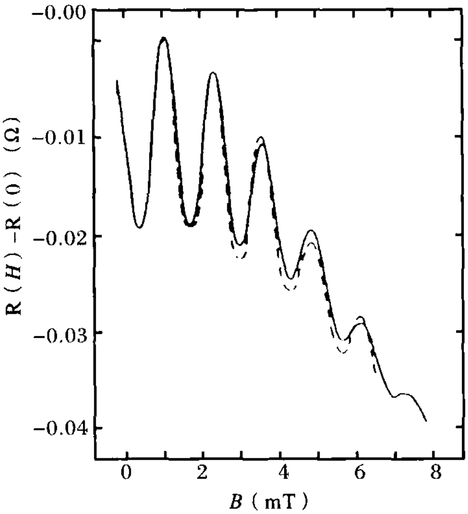


图6.3 Li 圆筒的磁阻[37]

圆筒长 1 cm,直径 1.1 μm,厚 $w = 0.12$ μm. 实线为实验曲线

在这些实验中,弹性散射的平均自由程都很短,约是圆筒周长的1/100倍,电子在返回出发点前要经受约 10^4 次散射. Sharvin 父子的工作第一次从实验上证实了在无序材料中观察 AB 效应的可能性,这种效应并不为弹性散射所破坏. 文献上习惯地取最早从理论上预言这一效应的 Altshuler 等三人姓的第一个字母,称这种效应为 AAS 效应.

6.1.2 单环中 h/e 周期的磁阻振荡

在正常金属中观察磁阻振荡周期为 h/e 的 AB 效应,应用图6.4所示尺度约为 L_φ 的单环结构. 实际的环总是非理想的,有杂质原子和缺陷,且有一定的宽度. 与图6.1中两电子束对应的,这里是从左边 L 点分开再会聚于右边 R 点的上下两条无规行走路径. 假定沿上下路径扩散到达 R 点有相同的概率幅 ψ_0,与(6.2)式类似,合起来到达 R 点的概率为

$$P = 2|\psi_0|^2(1 + \cos\Delta\theta). \tag{6.3}$$

$\Delta\theta$ 是沿上下两条路径，电子受弹性散射发生无规相移的相位差.

在环的中心外加磁场时，从(6.1)式，显然有

$$P = 2|\psi_0|^2\left[1 + \cos\left(2\pi\frac{\Phi}{\Phi_0} + \Delta\theta\right)\right]. \tag{6.4}$$

实际的金属环中，有许多类似的路径对，到达 R 点的总的概率仍可写成(6.4)式的形式，除 $2\pi\Phi/\Phi_0$ 外，附加的相位 $\Delta\theta$ 是一个随具体样品而异的无规量.

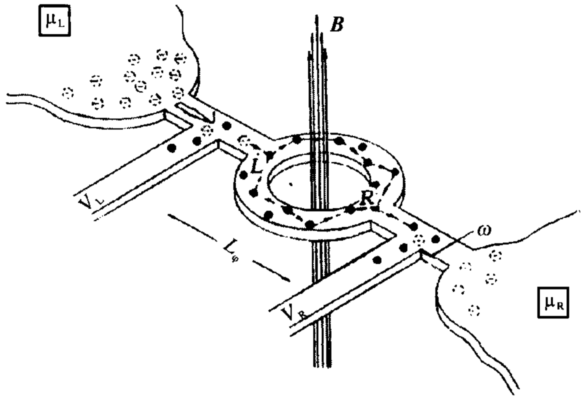


图6.4　无序金属环 Aharonov-Bohm 磁阻振荡四端测量示意

图中黑色圆点代表杂质原子

第一个单个金环的实验未能给出周期 h/e 的振荡[38]. 相反地，观察到非周期的、重复的磁阻涨落，涨落的幅度随温度的下降而增加. Stone 通过数字模拟计算首先指出[39]，非周期涨落来源于外加磁场不仅穿过环的中心孔，而且穿过环体本身，导致从左到右，环同一臂上不同路径间的干涉随磁场的变化. 两路径包围不同的面积，即有不同的磁场振荡周期. 当环臂的宽度不比环半径小很多，从而环的金属部分面积与孔面积相差不多时，h/e 振荡将被较大的非周期涨落背景所掩盖.

1984 年 Webb 等改进了金环的半径/宽度比(>10)，成功地观察到了 h/e 振荡[40]. 图 6.5 给出在一小磁场变化范围内的结果，叠加在一缓慢涨落背景上的 h/e 振荡清晰可见. 从电子显微镜观察，可定出环的面积，从而算出使通过环的磁通量变化 h/e 的磁场变化 $\Delta B = 0.0077$ T，磁阻数据的傅里叶变换恰好在 $1/\Delta B = 130$ T^{-1}处有一尖峰(图 6.5(b)). 图 6.5(b)在 $1/\Delta B = 260$ T^{-1} 给出一小峰，表明同时有 $h/2e$ 振荡存在. 可能源于弱局域化闭合回路的贡献(与 6.1.1 节类似)，也可能是 h/e 振荡的二次谐波. 磁场变化范围加大到 0 T～8 T，仍然有 $h/2e$ 振荡存在，表

明并非来源于闭合回路的贡献，如 5.3 节及 6.1.1 小节所述，对于具有时间反演对称性的相干背散射，磁场起破坏作用.

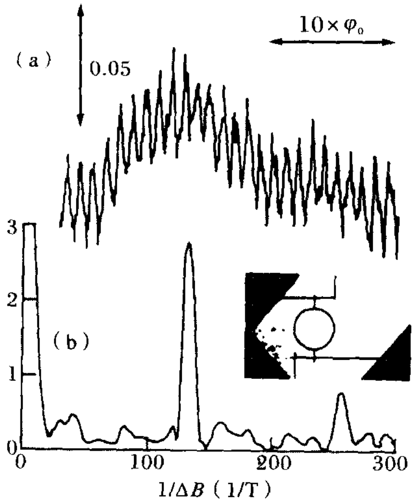


图 6.5

(a) 0.04 K 测得的金环磁阻；(b) 上述数据的傅里叶变换谱，插图：820 nm 直径金环示意[40]

在 6.1.1 小节所讨论的 $h/2e$ 振荡，由于磁场导致负磁阻，在外加磁场 $B=0$ 时，电阻总是取极大值（如图 6.3）. 对自旋-轨道散射很强的体系，相反地，电阻取极小. 而对此处讨论的 h/e 周期的 AB 振荡，从(6.4)式看，$B=0$ 时的相位并不固定，而是相反地因样品而异. Umbach 等研究了串联 Ag 环系统[41]，环数 N 分别为 1,3,10 和 30. 环中心间距≈L_φ，因而每个环对总电阻的贡献是独立的. 实验证实了 h/e 振荡类似于非相关量的随机平均，比例于 $N^{-1/2}$减弱，而 $h/2e$ 振荡与串联环数N 无关. 在 6.1.1 小节的圆筒样品中，闭合回路数可大到 10^4 个～10^6 个，因而不可能观察到 h/e 周期的振荡.

有关 AB 效应比较完全的实验研究状况，可参阅评述文章[42,43]，在半导体系统的实验可参阅文献[44]. 有关温度的影响，可参阅下一节的讨论.

6.1.3 Aharonov-Casher 效应及其他

在图 6.1 的 AB 效应实验中，电子所在区域无磁场存在，从经典力学的角度，电子束不受力. 但按照量子力学，矢量势的存在导致电子波函数上出现附加相位，

并通过量子干涉成为可观察的效应.

1984 年 Aharonov 和 Casher 预言一电中性的磁矩围绕与磁矩方向平行的准直线电荷运动,也表现出类似的量子力学效应,常称为 AC 效应[45].在磁矩运动区电场不为零,但与 AB 效应类似,电中性的磁矩并不受力,却得到了附加的量子力学相位.AC 效应的存在,目前已被真空中中子束的干涉实验所证实[46].1994 年 Wilkens 讨论了一电偶极矩 $\boldsymbol{d}$ 围绕与之平行的准直磁单极运动的量子力学相位问题[47].由于效应的观察要求电偶极矩有大的数值,且磁单极难于实现,无法进行实验检验.针对这一缺点,1995 年尉海青、韩汝珊等给出了一有可能进行实验检验的情况[48],他们讨论了一中性粒子在相互垂直的非均匀电场和均匀磁场中运动获得的量子力学相位.中性粒子不需要大的电偶极矩,场的构形亦有可能实现.这些问题的仔细讨论已超出本书范围,有兴趣的读者可参阅有关的原始文献.

6.2　普适电导涨落

对处于扩散区的金属,电子从某处到另一处,可有多条无规行走路径.宏观尺度的样品,如 5.3 节中所述,由于不同路径概率幅相位的非相关性,在计算总传播概率时,可不必考虑(5.37)式中干涉项,只需计及时间反演对称闭合回路的贡献,这导致弱局域化效应.但是,当样品尺度减小到介观尺度 $L \approx L_\varphi$,整个样品保持相位相干时,向前传播的非闭合路径间的干涉不可忽略.对于样品,即使宏观性质(材料,杂质浓度,形状,大小)完全相同,微观上,杂质位形仍有差异.这种量子干涉导致从样品到样品电导显著的涨落.这种涨落最主要的特征是,只要样品为介观尺度大小,并处于金属区,零温度时涨落的方均根值量级为 e^2/h,与样品材料、尺寸、无序程度无关,与样品的形状和空间维度只有微弱的关系,这种效应因而被称为普适电导涨落(universal conductance fluctuations),简写为 UCF.

6.2.1　实验观察

由于在磁场中无规行走的电子,其波函数会得到附加的相位,磁场的改变对(5.37)式中干涉项的影响,类似于样品中杂质位形分布状况的变化.因此,从实验的角度,相对于制作一系列仅杂质原子位形不同的样品,更方便的是用同一样品,

研究电导涨落随磁场的变化，图 6.6 左图是图 6.5 中所用金环，滤掉 AB 振荡剩下的电导涨落[43]，中图是在准一维 Si MOSFET(7.1 节)中所得的数据[49]. 这是两个完全不同的体系，平均电导差一个数量级，但涨落以 e^2/h 作单位，有 1 的数量级. 右图是数字模拟计算的结果[50]，电导又下降一个数量级，但涨落的大小依然不变.

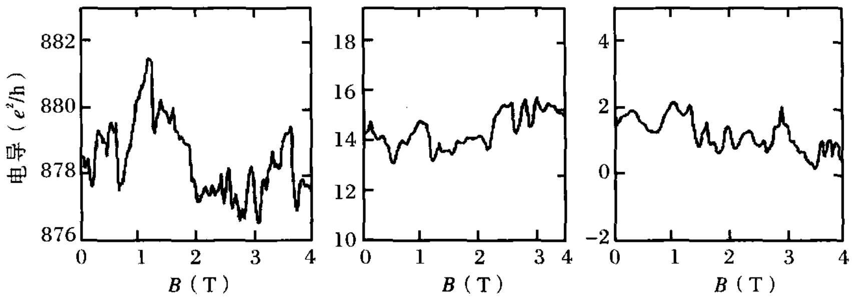


图 6.6 三个不同体系中的非周期磁电导涨落

对于改变磁场情形，应有一自然尺度，或特征场 B_c，当磁场的改变值 $\Delta B \geqslant B_c$ 时，样品电导发生数量级为 e^2/h 的显著变化. B_c 可粗略地估计为导致样品中两条典型的无规行走路径间有数量级为 1 的相位差，或等价地，为两条路径包围磁通量为 h/e 时的磁场大小. 对于样品宽度 $w \ll L_\varphi$，B_c 由 $B_c w L_\varphi \approx h/e$ 决定，即

$$B_c \approx \frac{h}{e} \cdot \frac{1}{wL_\varphi}. \tag{6.5}$$

和实验对比，这大约是电导非周期涨落相邻振荡之间的平均距离.

类似于磁场，改变载流子浓度，即费米能的大小，也会以复杂的方式影响载流子无规行走路径之间的干涉，导致电导的涨落. 这类实验主要在半导体材料，如 Si 反型层窄通道中进行，改变门电压，可以改变载流子的浓度(7.1 节)，详见评述文章[44]. 图 6.7 给出一实例[51]. 在低温下电阻有很强的涨落. 看似无规，实则可重复且因样品而异.

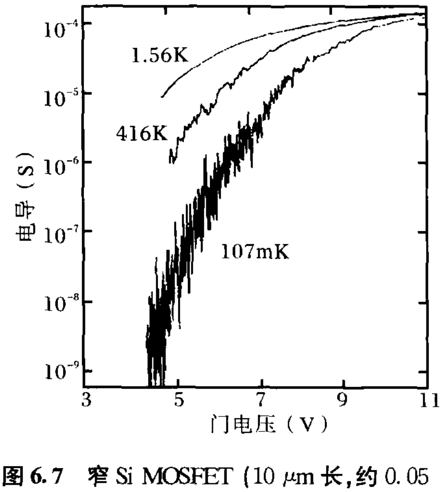


图 6.7 窄 Si MOSFET (10 μm 长，约 0.05 μm 宽)电导随门电压的变化[51]

类似于磁场变化的尺度 B_c，同样有能量变化的关联尺度 E_c. 两条能量差为 δE 的相互干涉的费曼路径，经 t_1 时间，如相位差

$t_1\delta E/\hbar$为 1 的量级，两路径失去关联．在这段时间，电子扩散的距离为 $L_1 = (Dt_1)^{1/2} \propto (\hbar D/\delta E)^{1/2}$，$D$ 为扩散系数．如样品尺度为 L_φ，相应的关联能 E_c 为扩散 L_φ 距离，有单位相位差的两路径电子态的能量差

$$E_c(L_\varphi) = \frac{\hbar D}{L_\varphi^2}. \tag{6.6}$$

和(5.16)式相比，这正是 Thouless 在标度理论中引入的量度块体内态对边界条件改变灵敏程度的能量，有时也称为 Thouless 能量．

按照欧姆定律，电阻上的电压降比例于通过它的电流，电流-电压(I-V)曲线是线性的．但对介观尺度的样品，电压随电流的变化非周期地涨落，同时 $R(I) \neq R(-I)$，电流反向时，得到的电阻值并不相同，表现出对欧姆定律明显的偏离．这种现象在不同的体系，如 Si MOSFET，金属线，GaAs/AlGaAs 异质结构线中均有观察．图 6.8 给出在 0.01K 对细金属 Sb 线的测量结果[52]．电导涨落的原因是，样品上通电流，相当于给样品内部无规杂质势加偏置电压，使杂质势有所倾斜．偏置的改变，类似于磁场、费米能的改变，同样以复杂的方式影响无规行走路径间的干涉．外加电压改变 $V_c = E_c/e$时，电导发生数量级为 e^2/h 的涨落．电流反转时电导的不对称来源于实际的无规杂质势相对于垂直于电流方向，通过样品中心的平面并无镜面对称性．图 6.8 中电流加大时，涨落的减弱也许来源于额外的非弹性散射导致 L_φ 有所减小．

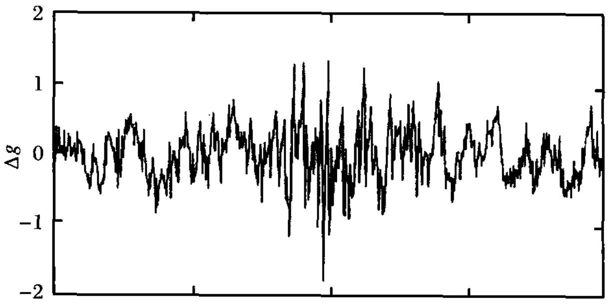


图 6.8　0.6 μm 长 Sb 线的电导涨落($T = 0.01$ K)
Δg 是以 e^2/h 为单位，对欧姆定律值的偏离[52]

类似于经典的非线性电子学器件，加一交变电流 $I(t) = I\cos\omega t$，由于介观尺度样品 I-V 曲线的非线性，会有 2ω，3ω 等倍频响应．由于 $G(I)$的涨落，谐波信号

振幅与 I 有十分不同的依赖关系.

在讲述了这几类实验观察后,需要特别强调的是这种非周期的涨落是与时间无关的,在保持宏观条件不变的情况下,涨落图样是可重现的(实例在下节中给出).而且,每一特定的样品有其自身特有的涨落图样,因此,这种涨落图样被称为是样品的"指纹".

6.2.2 简单的理论估算

本小节将按 Lee 的文章[53],对介观尺度样品普适电导涨落大小为 e^2/h 给一简单说明.

考虑一两端用理想导线相连的介观金属导体,按照 Landauer 公式(5.74)式,电导为

$$G = \frac{2e^2}{h}\sum_{i,j=1}^{N_c} T_{ij} \tag{6.7}$$

其中 T_{ij} 代表电子从图 5.10 左边 j 通道入射,透射到右边 i 通道的概率. i,j 是电子在理想导线中的通道指标,N_c 是总通道数.

$$N_c \approx A\,k_F^2, \tag{6.8}$$

A 是理想导线的截面积.

根据文献[53]的讨论,难以直接从(6.7)式计算电导涨落,因为不同进出通道的透射概率间的关联多半不能忽略.通过无序区的透射涉及大量的杂质散射,不同的通道可能会同时经受一系列相同的散射.比较合适的是采用反射概率 R_{ij},因为反射回电子库的过程有可能主要由少数几次散射事件决定,因而不同通道的 R_{ij} 关联很弱.由(5.72)式及(6.7)式得

$$G = \frac{2e^2}{h}\left(N_c - \sum_{i,j=1}^{N_c} R_{ij}\right). \tag{6.9}$$

对于无序区的反射,可以合理地假定入射粒子反射到各通道概率相同.因此,R_{ij} 的大小约为 $1/N_c$.

电导的涨落为

$$\delta G = [\langle(\delta G)^2\rangle]^{\frac{1}{2}} = [\langle(G - \langle G\rangle)^2\rangle]^{\frac{1}{2}}, \tag{6.10}$$

式中,$\langle\cdots\rangle$ 代表对不同杂质位形的系综平均.在和实验比较时,要用到各态历经假说:在固定杂质位形下改变磁场 B(或化学势 μ)的涨落,只要 B(或 μ)的改变范围足够大,即 $\Delta B \gg B_c$(或 $\Delta\mu \gg E_c$),与在固定外参量下不同杂质位形的系综中的涨落等价.

将(6.9)式代入(6.10)式,假定 R_{ij} 与 R_{mn} 互不关联,即得

$$\delta G = \frac{2e^2}{h}\Big[\sum_{i,j=1}^{N_c}(\langle R_{ij}^2\rangle - \langle R_{ij}\rangle^2)\Big]^{\frac{1}{2}}. \tag{6.11}$$

由于 $R_{ij}\approx 1/N_c$,求和中每一项的大小 $\approx 1/N_c^2$. 这意味着电导的涨落为 e^2/h 的量级.

仔细的计算给出[54],温度 $T=0$ 时,

$$\delta G = C\frac{e^2}{h}, \tag{6.12}$$

其中,C 是数量级为 1 的常数,对维度有弱的依赖,对 1,2 和 3 维体系分别为 0.73,0.86 和 1.09.

6.2.3 经典自平均行为的消失

对宏观体系,单个样品的测量结果与系综平均值相等. 原因是宏观体系具有经典自平均(self-averaging)行为. 一个尺度为 L 的宏观样品,可以分成尺度为 L_c 的 N 个小块,L_c 是保持相互统计独立的小块的最小尺寸. 按统计力学,电导 G 的相对涨落为

$$\frac{\langle(\delta G)^2\rangle}{\langle G\rangle^2} \approx \left(\frac{L_c}{L}\right)^d, \tag{6.13}$$

其中,d 为体系的维度. 其他物理量满足同样的规律. 这样,$L\to\infty$ 时相对涨落趋于零.

对于普适电导涨落,$\langle(\delta G)^2\rangle \approx (e^2/h)^2$,电导的平均值满足欧姆定律 $\langle G\rangle = \sigma L^{d-2}$,

$$\frac{\langle(\delta G)^2\rangle}{\langle G\rangle^2} \approx L^{4-2d}. \tag{6.14}$$

对于 $d<4$,(6.14)式与经典自平均行为(6.13)式不符. $d=2$ 时,(6.14)式给出电导的相对涨落与 L 无关,$d=1$ 时,甚至随 L 的增加而增加. 当然,L 要维持在介观尺度.

(6.13)式中的 L_c,在不考虑相位相干的经典处理中,大体是表征空间不均匀性的长度,一般而言,其尺度为微观大小. 考虑量子干涉效应时,L_c 由相位相干长度 L_φ 代替,在低温下远大于空间不均匀性的特征尺度. 对于几乎是宏观大小的 L_φ 尺度的体系,宏观处理失效,自平均性消失,样品表现出鲜明的"个性",这是介观体系的重要特点.

6.2.4 温度的影响

温度升高时,普适电导涨落的幅度减小. 首先涉及非弹性散射导致的失去相位

相干的长度，或称为退相位长度(dephasing length)L_φ. 温度升高时 L_φ 减小，当样品尺度 $L \gg L_\varphi$ 时，上小节提及的经典自平均行为恢复，电导涨落比例于 $N^{-1/2}$ 减小，$N=(L/L_\varphi)^d$，是样品中相位相干区的数目. 对 AB 效应及下节非局域效应的观察，L_φ 减小的影响要强烈得多，效应将比例于 $\exp(-L/L_\varphi)$ 减小，原因是电子保持相位相干传播 L 距离的概率是随 L/L_φ 的增加指数下降的.

其次，来源于费米能 E_F 附近，k_BT 范围内的能量平均. 由于能量差在(6.6)式给出的 E_c 范围内的态相互关联，当 $k_BT > E_c$ 时，实际结果是 k_BT/E_c 个不相关干涉图样的混合，这是一种随机的平均，导致普适电导涨落，或 AB 振荡的振幅比例于 $(k_BT/E_c)^{-1/2}$，随温度的上升而减小. 等价地，相当于引入另一个退相位长度——热长度 L_T. L_T 是电子沿能量差为 $k_BT=E_c$ 的两条费曼路径，相位差达到 1 的量级，失去关联时所行走的距离. 从(6.6)式，得

$$L_T = \left(\frac{\hbar D}{k_BT}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{6.15}$$

如 $L_\varphi > L_T$，能量平均将变得重要.

值得指出的是这里涉及的能量差并不是 E_F 处的电子能级间隔. 对于介观尺度的正常金属，典型的如文献[40]中的金环，大约包含 10^8 个原子，电子能级间隔约为 10^{-8} V，相当于 10^{-4} K. 但实验观察一般在 10^{-2} K，与 E_c/k_B 相当，表明能量相近的态有很强的关联. 因此，从能量平均的角度，温度的影响远比人们从正常金属电子态小的能级间隔出发所做的估计小很多. 量子干涉效应可以在 1K 以上观察到.

6.2.5 移动一个杂质原子的效果

普适电导涨落是指宏观条件相同但杂质位形不同的样品间的电导涨落，到目前为止，并未就杂质位形不同的程度进行讨论. 一般理解为有相当的差别. 自然会问，杂质势小的变化会有多大的影响? Feng 等人研究了移动一个杂质原子的情况[55]. 假定尺度为 L 的 d 维立方体中有 N_i 个杂质原子，位置用 $\{R_i\}$ 表示. 将一个杂质原子移动距离 x 引起的电导变化

$$\delta G_1 = \langle [G(R_1, R_2, \cdots R_{Ni}) - G(R_1 + x, R_2, \cdots R_{Ni})]^2 \rangle^{\frac{1}{2}}. \tag{6.16}$$

用杂质平均微扰论和数值模拟两种方法，对 $x \gg k_F^{-1}$，温度 $T=0$，他们得到

$$\delta G_1 \approx \frac{e^2}{h} \frac{1}{(k_F l)^{(d-1)/2}} \left(\frac{l}{L}\right)^{(d-2)/2}, \tag{6.17}$$

其中，l 是弹性散射平均自由程. 对二维体系，移动单个杂质引起的电导改变与体系尺寸、因而也与杂质总数无关. 对于 $k_F l \approx 1$ 的情形，其效果与所有杂质都重新排列相当，电导的改变有相同的数量级. 这是令人吃惊的结果.

对这一结果，可粗略地理解如下. 移动一个杂质原子时，只有和这一特定杂质原子散射的费曼路径的相位发生改变，设这类路径在总路径数中占的比例为 f. 由于体系电导是各个路径贡献的总和，假定这些费曼路径彼此独立，则引起的电导改变比例于 $f^{\frac{1}{2}}$.

$$\delta G_1 \approx \frac{e^2}{h} f^{\frac{1}{2}}. \tag{6.18}$$

e^2/h 是电导涨落的上限.

和一特定杂质原子散射的路径在总路径数中所占的比例也就是一条路径“访问”过的杂质数在总杂质数中所占的比例. 假定电子无规行走通过样品时经 N_s 次散射，则 $L=(DN_s\tau)^{\frac{1}{2}}$，$\tau$ 为弹性散射弛豫时间，考虑到扩散系数 $D=v_F l/d$，及 $l=v_F\tau$，得 $N_s \approx L^2/l^2$. 费曼路经的截面积约为 $k_F^{-(d-1)}$，因此一条费曼路径所占的体积为 $V_l \approx (L/l)^2 l k_F^{-(d-1)}$，由于杂质数与所占体积成比例

$$f = \frac{V_1}{L^d} \approx \frac{1}{(k_F l)^{d-1}} \left(\frac{l}{L}\right)^{d-2}. \tag{6.19}$$

代入(6.18)式，即得(6.17)式的结果.

普适电导涨落，由于对微观上杂质位形的改变十分灵敏，可用以研究与此有关的物理现象，如无序金属中的 $1/f$ 噪声，自旋玻璃中的杂质弛豫，金属玻璃中的隧穿过程，玻璃系统中的动力学现象等. 有关普适电导涨落，有兴趣的读者还可参阅林宗涵[56]及其他作者的有关文章[43,44]以及其中所引的原始文献.

6.3 非定域效应

人们常用四引线方法测量电阻，以避免接触电阻的影响，其基础是认为没有电流流入或流出电压引线. 尽管没有净电流流过电压引线，但实际上并没有什么物理上的势垒限制电子无规行走路径深入到一定距离，自由进出电压引线. 图 6.9 给出一条这种路径的示意. 这种路径间的干涉对电阻的贡献依电流电压引线选择的差异而不同. 通常不用“样品电阻”这类比较含混的说法，而是要说明样品的几何，以及测量方法，即电流电压引线具体的设置. 四引线电阻一般写成

$$R_{mn,ij} = \frac{V_i - V_j}{I_{m\to n}}. \tag{6.20}$$

同样，在介观尺度经典的纵向电阻率 ρ_{xx} 和横向电阻率 ρ_{xy} 意义也不明确，纵向电阻可以是 $R_{14,23}$，也可是 $R_{23,14}$，两者有明显的不同.

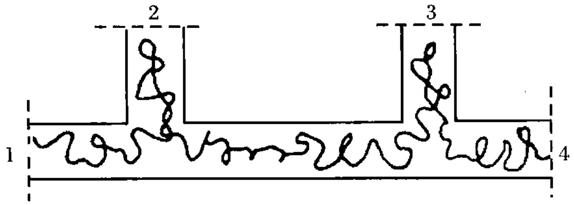


图 6.9 四端引线样品示意

电子无规行走路径通过样品并进出电压引线(2,3 端)

载流子在 L_φ 尺度内保持相位相干使电阻具有非定域性.不再能像经典情形那样定义样品中某一点(或不大于 l^d 的区域)的电阻率，电阻率只能在不小于 L_φ^d 的区域内定义，是一长程函数.

6.3.1 磁场反向的非对称电导

用图 6.9 的四引线设置测量磁导，1，4 端通电流，2，3 端测电压，由于实际上测量的是电导率的对角元，人们预期，相对于磁场反向，必定是对称的，有

$$G(B) = G(-B). \tag{6.21}$$

这称作 Onsager-Casimir 对称性，是薛定谔方程具有时间反演对称性的结果[57].但当引线间距离等于或小于 L_φ 时，实验发现上述对称性并不存在.图 6.10(a)给出介观尺度金线两种电流电压引线设置得到的测量结果[58].涨落的图式十分稳定，图中上部虚线是经过几天后重复测量的结果，和原有图式相关程度好于 95%.这些典型的结果表明 $G(B)$ 的图式和 $G(-B)$ 的图式很不相同.变换引线的设置，给出不同的可重复的涨落图式，但相对于磁场反向，同样是非对称的.

Büttiker 基于 Landauer 公式对四端引线介观导体的分析表明，上述结果来源于电导的非定域性，即载流子可以在 L_φ 尺度内“看到”整个导体，包括电压引线[59].

按 5.4.4 小节对多端情形的讨论，略去电子自旋，对单通道，即引线为理想一维导体情形

$$I_i = \frac{e}{h}\Big[(1 - R_{ii})\mu_i - \sum_{j\neq i} T_{ij}\mu_j\Big], \tag{6.22}$$

其中，I_i，μ_i 分别为第 i 个电极的电流，化学势；R_{ii} 是第 i 个电极入射的电子反射回同一电极的反射率；T_{ij} 是第 j 个电极到第 i 个电极的透射率.

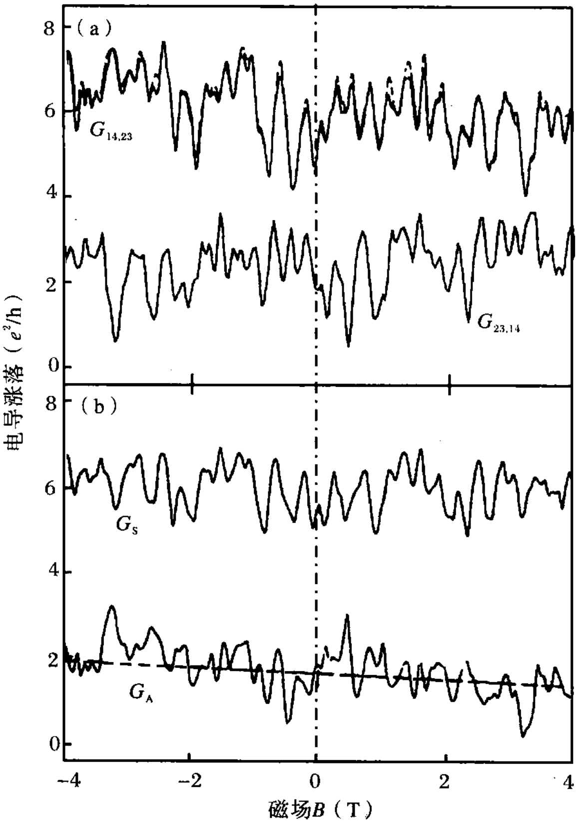


图 6.10

(a) 介观金线磁导四引线测量结果；(b) 分解成对称(G_S)和反对称(G_A)部分[58]

假定在四引线设置中电流 I_1 从电极 1 流入，从电极 4 流出，而电流 I_2 从电极 2 流入，从电极 3 流出，即 $I_1=-I_4$，$I_2=-I_3$，用(6.22)式及 $V_i=\mu_i/e$，两电流可用电压差来表示

$$I_1=\alpha_{11}(V_1-V_4)-\alpha_{12}(V_2-V_3), \tag{6.23a}$$

$$I_2=-\alpha_{21}(V_1-V_4)+\alpha_{22}(V_2-V_3), \tag{6.23b}$$

其中

$$\alpha_{11}=(e^2/h)[(1-R_{11})S-(T_{13}+T_{12})(T_{31}+T_{21})]/S, \tag{6.24a}$$

$$\alpha_{12}=(e^2/h)(T_{12}T_{43}-T_{13}T_{42})/S, \tag{6.24b}$$

$$\alpha_{21}=(e^2/h)(T_{21}T_{34}-T_{24}T_{31})/S, \tag{6.25a}$$

$$\alpha_{22}=(e^2/h)[(1-R_{22})S-(T_{21}+T_{24})(T_{42}+T_{12})]/S. \tag{6.25b}$$

而

$$S = T_{12} + T_{13} + T_{42} + T_{43} = T_{21} + T_{31} + T_{24} + T_{34}. \tag{6.26}$$

由于电流守恒，以及磁场存在时间反演不变性，有[57]

$$R_{ii}(B) = R_{ii}(-B),\ T_{ij}(B) = T_{ji}(-B). \tag{6.27}$$

这样，α 的对角元在有磁场时是对称的，即 $\alpha_{11}(B) = \alpha_{11}(-B)$，$\alpha_{22}(B) = \alpha_{22}(-B)$，而非对角元满足 $\alpha_{12}(B) = \alpha_{21}(-B)$. α_{ij} 常称Onsager系数.

在四端引线测量中仅测量两端的电势. 设电流从1端流到4端，测量的电势是 $\mu_2 = eV_2$，$\mu_3 = eV_3$，同时 $I_2 = I_3 = 0$. 在(6.23b)式中取 $I_2 = 0$. 有 $V_1 - V_4 = (\alpha_{22}/\alpha_{21})(V_2 - V_3)$，代入(6.23a)式，$I_1$ 可表示为 $V_2 - V_3$ 的函数，电阻

$$R_{14,23} = (V_2 - V_3)/I_1 = \alpha_{21}/(\alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{12}\alpha_{21}) \tag{6.28}$$

由于 α_{21} 相对于磁场反向是非对称的，因而 $R_{14,23}$ 同样也是非对称的. 这并不违背 Onsager 对称性，只不过测量的量比例于 Onsager 系数中的非对角部分. 交换电压电流引线，得到

$$R_{23,14} = \alpha_{12}/(\alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{12}\alpha_{21}) \tag{6.29}$$

同样是非对称的.

按照 Onsager 关系 $\alpha_{21}(B) = \alpha_{12}(-B)$，有

$$R_{14,23}(B) = R_{23,14}(-B). \tag{6.30}$$

同时，电阻

$$R_S(B) = \frac{1}{2}[R_{14,23}(B) + R_{23,14}(B)] \tag{6.31}$$

是对称的，电阻

$$R_A(B) = \frac{1}{2}[R_{14,23}(B) - R_{23,14}(B)] \tag{6.32}$$

是反对称的. 从图6.10，易于看出 $G_{23,14}$ 的正磁场部分与 $G_{14,23}$ 的负场部分十分相似((6.30)式)，按(6.31)式和(6.32)式组成的 G_S，G_A 在实验误差范围内相对于磁场反向分别是对称的和反对称的.

对于多通道情形，只需将(6.24)式中的 $1 - R_{ii}$ 换成 $N_c - R_{ii}$，N_c 是通道数，其他结果不变，因而有和单通道相同的对称性.

从上述讨论可见，四端引线测得的电阻总是 Onsager 系数对角元和非对角元的某种混合. 实验结果的非对称性与非对角元 $\alpha_{12}(\alpha_{21})$ 有关. (6.24)式表明这涉及非局域性，即部分电子轨道进入电压引线，从而电流，电压电极间有非零透射率. 是否满足时间反演对称性，应通过交换电流电压引线，从得到的 R_S 和 R_A 来判断. 对两电极的测量不涉及非对角元，总是对称的.

6.3.2　电压涨落随样品长度的变化

如在一细长金属线上通恒定电流 I，通过电压引线测量相距 L 的两点间电压降随磁场的变化. 电压涨落的方均根值$\Delta V = IR^2\Delta G$，其中 R 是电压引线间样品经典的平均电阻值，ΔG 是电导涨落的方均根值. 当 $L > L_\varphi$ 时，如 6.2.3 小节中所述，可用经典的自平均处理，把样品分成长 L_φ，互不关联的小段涨落的平方相加，有 $\Delta V/\Delta V_\varphi \propto (L/L_\varphi)^{\frac{1}{2}}$，其中 $\Delta V_\varphi = IR_\varphi^2 e^2/h$，$R_\varphi$ 是L_φ 长样品段的电阻. 当 $L \approx L_\varphi$ 时，如 6.2 节所述，$\Delta G \approx e^2/h$，$\Delta V/\Delta V_\varphi \approx 1$. 对于 $L < L_\varphi$ 的情形，从电导或电阻的非局域性，预期 $\Delta V/\Delta V_\varphi$ 将不随样品尺寸变化，显示出 L_φ 是最小的特征长度.

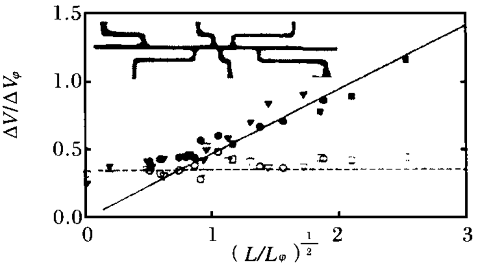


图 6.11　Sb, Ag 样品电压涨落随样品长度的变化

对称部分用实心符号表示，反对称部分用空心符号[60]

图 6.11 给出 Benoit 等人对细长 Sb 线和 Ag 线的测量结果[60]. 图中给出按 6.3.1 小节中所述方式构造的电压涨落 $\Delta V/\Delta V_\varphi$ 对称部分和非对称部分随 $(L/L_\varphi)^{\frac{1}{2}}$ 的变化. 图左上角给出 Sb 样品的实际构造. 线的宽度和厚度在 0.03 μm～0.1 μm 范围内，选择不同的电压电极，L 可在 0.2 μm 到 4 μm 间变化. 涨落是在 ±3 T磁场变化范围内测得的. 图中的结果包括了 Sb，Ag 样品，以及在不同温度(40 mK，300 mK)下的测量. 由图可见，对称部分(实心符号)的变化与预期行为相符，反对称部分却为常数，即使对 $L > L_\varphi$，亦不随样品长度变化.

对于对称部分和反对称部分行为的差别，Benoit 等在 Onsager 关系及电压相加性的基础上给予了解释[60]. 此外还有一些解析的理论计算及数字模拟[61,62]. 简单的解释是，反对称部分来源于电流电压引线交换前后得到的电压涨落之差，可以认为样品中部的贡献相消，剩下的是电压引线和样品相接处 L_φ 区域内的贡献，因而与样品长度无关. 对称部分是两电压涨落之和，包括了电压引线之间部分的贡献，在样品尺度 L 较长时，这是主要的.

6.3.3　几个演示实验

文献上报道了一些突出显示非定域效应的实验[43]. 对于图 6.12(a)所示的样

品，测量得到的(V_1-V_2)，由于引线从样品上同一点连出，平均值为零(或接近于零). 但电压涨落的方均根值却和用通常的方式从(V_3-V_4)测得的相同，只要电压引线 V_3，V_4 间距离小于或约等于 L_φ. 在图 6.12(b)所示的情形中，样品微加工成围绕一环有 6 个引线的形状，使电流流过任意两相邻引线，从环相对端两相邻引线测电压，改变磁场时亦可观察到与环大小相应的 h/e 周期的电压振荡.

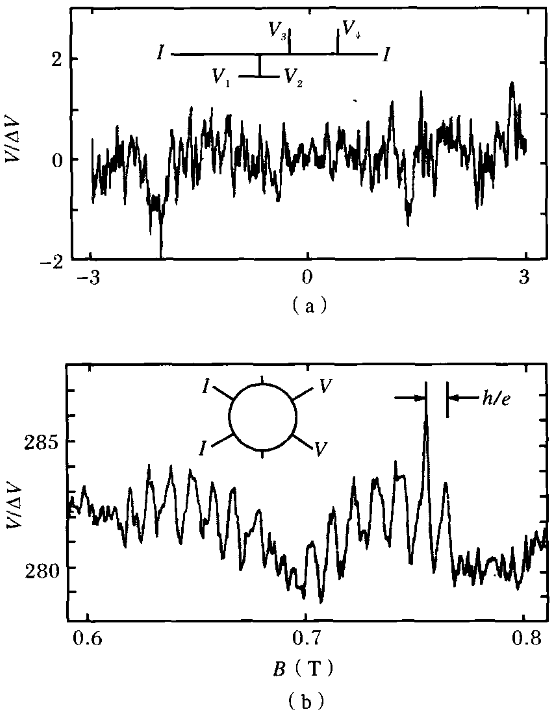


图 6.12

(a) 从插图所示样品上测得的非局域电压涨落 $\Delta V=\Delta(V_1-V_2)$；(b) Au 环样品上测得的非局域 h/e 振荡[43]

Umbach 等人用微加工技术做了两个相同的 H 形状的四端引线样品[63]，但在第二个右端 0.2 μm 处附加了一个小环(图 6.13)，小环显然在经典的电流通路之外. 在两个样品上测得了有相同特征场的无规电导涨落，但在第二个样品上有附加的高频"噪声"，傅里叶变换表明这实际上是附加环导致的 h/e 振荡，证实了有相当部分的电子相位相干地绕过小环. 当环与经典电流通路的距离加大时，h/e 振荡的振幅指数衰减，衰减的特征尺度是相位相干长度 L_φ.

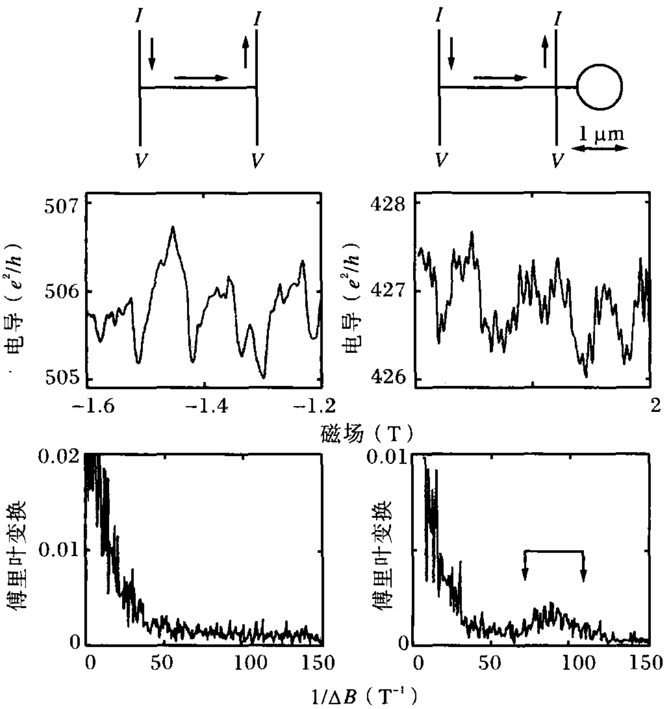


图 6.13　两个四端引线样品(图上部)的磁导(图中部)及其傅里叶变换[63]

6.4　正常金属环中的持续电流

在周长小于 L_φ 的介观正常金属环中，电子波函数相干，且敏感于通过环中心的磁通量. Büttiker，Imry 和 Landauer 对严格一维，并有无序存在的环作了分析[64]，当环中心有磁通通过时，作为环的平衡态性质，他们预言有持续电流存在，其大小随磁通周期变化，当磁通随时间线性增加时，环表现出与超导材料中Josephson效应类似的电流振荡. 这一工作在理论和实验两方面都引起了人们的兴趣和关注. 本节将对有关的基本概念和实验状况作一简略的介绍. 有兴趣的读者还可阅读林宗涵[56]及朱建新，汪子丹的文章[65]，以及其中所引的原始文献.

6.4.1 理想的一维金属环

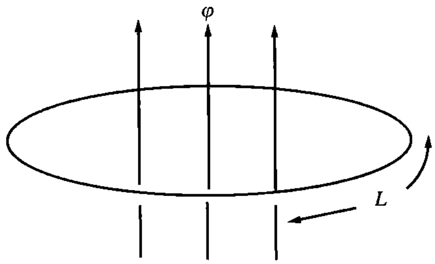


图 6.14　磁通 Φ 穿过中心区的一维金属环

首先对理想的情形进行讨论.为简单起见,假定磁通完全限制在一维金属环的中心(图 6.14).取 x 坐标沿环的方向,即 $x = r\theta$,θ 为极角,r 为环半径,则环的行为由哈密顿量

$$H = \frac{1}{2m}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + eA_x\right)^2 + V(x) \quad (6.33)$$

所描述.其中 A_x 是与穿过环中心的磁通 Φ 相联系的矢势.对于圆形的环,$\oint A_x \mathrm{d}x = A_x 2\pi r = \iint \boldsymbol{B}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{s} = \Phi$,因而

$$A_x = \frac{\Phi}{L}, \quad (6.34)$$

$L = 2\pi r$,是环的周长.$V(x)$是杂质缺陷导致的非均匀势场,对理想情形 $V(x) = 0$.这样,环中电子的能谱将由薛定谔方程

$$\frac{1}{2m}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + \frac{e\Phi}{L}\right)^2\psi(x) = E\psi(x), \quad (6.35)$$

以及波函数应满足的周期性边界条件

$$\psi(L) = \psi(0), \quad \left.\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right|_{x=L} = \left.\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right|_{x=0} \quad (6.36)$$

决定.按照 Byers 和杨振宁的处理方法[66],等价地,可作一规范变换,相当于 $A_x \to A'_x = A_x - \Phi/L$,波函数 $\psi \to \psi'$,从而将矢势从薛定谔方程(6.35)式中去掉,使之成为自由电子的薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi'(x) = E\psi'(x). \quad (6.37)$$

磁场的影响完全包含在边界条件中,即

$$\psi'(L) = \psi'(0)\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi\Phi/\Phi_0}, \quad \left.\frac{\mathrm{d}\psi'}{\mathrm{d}x}\right|_{x=L} = \left.\frac{\mathrm{d}\psi'}{\mathrm{d}x}\right|_{x=0}\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi\Phi/\Phi_0}, \quad (6.38)$$

$\Phi_0 = h/e$,为磁通量子.边界条件(6.38)式相当于电子在环上走一圈,波函数附加相位 $2\pi\Phi/\Phi_0$,亦即磁通 Φ 和 $\Phi + n\Phi_0$,其中 n 为整数,是不可区分的.体系的任何物理性质均应为 Φ 的周期函数,周期为 Φ_0.

具体地说,方程(6.37)式有平面波解

$$\psi'(x) = \psi'_0 e^{ikx}, \tag{6.39}$$

从边界条件(6.38)式可得

$$k_n = \frac{2\pi}{L}\left(n + \frac{\Phi}{\Phi_0}\right), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{6.40}$$

能量本征值为

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}\left(n + \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)^2. \tag{6.41}$$

$E_n(\Phi)$是 Φ 的偶函数,并以 Φ_0 为变化的周期.

易于看出,这里讨论的问题与周期为 L 的一维空晶格近似的电子能带相似,两者的对应关系为 $2\pi\Phi/\Phi_0 \to kL$.因而,在与 k 空间对应的 Φ 空间中,第一布里渊区的边界在 $\Phi = \pm \Phi_0/2$ 处.图 6.15 给出相应的能谱.图中的虚线与理想情形对应.

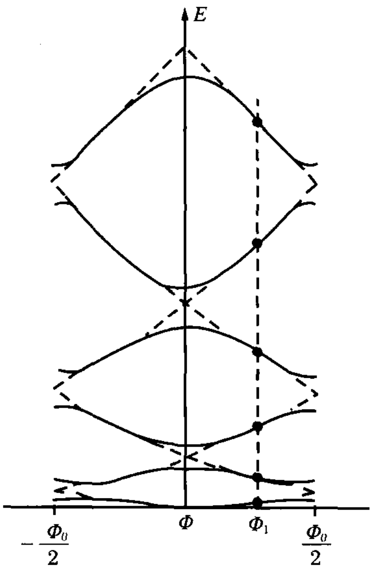


图 6.15 一维理想金属环的能谱

根据热力学的普遍公式,平衡态的持续电流

$$I(\Phi) = -\frac{\partial F(\Phi)}{\partial \Phi}, \tag{6.42}$$

F 为体系的自由能.温度 $T = 0$ 时,为体系的能量.这时

$$I(\Phi) = -\sum_{E_n \leqslant E_F} \frac{\partial E_n(\Phi)}{\partial \Phi} = \sum_{E_n \leqslant E_F} I_n. \tag{6.43}$$

求和是对费米能以下各能带对应于同一磁通的所有占据态进行的.在图 6.15 中,用黑圆点标出了与磁通 Φ_1 对应的占据态.为简单起见,略去电子自旋,每一占据态填充一个电子.由于相邻能带,对应于同一磁通,$\partial E_n(\Phi)/\partial \Phi$ 大小相近,符号相反,且能量高的带,$\partial E_n(\Phi)/\partial \Phi$ 的绝对值较大,因此,环中持续电流的大小和方向一般由最高占据态决定,其量级为

$$I_0 = \frac{ev_F}{L}. \tag{6.44}$$

对于一晶格常数为 $a \approx 2 \times 10^{-8}$ cm,原子数为 10^4 的正常金属环,$I_0 \approx 10^{-7}$ A.

如磁通 Φ 随时间线性改变,即 $\Phi = \alpha t$,α 为常数,在环中产生不随时间变化的

dc 感应电动势 $V=-(\mathrm{d}\Phi/\mathrm{d}t)=-\alpha$. 同时，由于能带中电子态的代表点不断扫过第一布里渊区，持续电流发生振荡，振荡频率为

$$\omega = eV/\hbar. \tag{6.45}$$

这与超导材料中的 Josephson 振荡类似，只是相应的电荷不是 $2e$，而是单电子电荷. 当 Φ 的变化不足够慢时，有可能发生 Zener 型的带间跃迁.

6.4.2 与实际体系相关的一些理论结果

1. *多通道环*

实际的环，往往不是理想一维的. 相反，具有有限大小的截面积 A. 这使导电通道数从 1 增加到 N_c. 在 N_c 个通道相互无关联，统计独立时应为

$$I = I_0\sqrt{N_c}. \tag{6.46}$$

对于处在扩散输运区的金属环，N_c 约为 Ak_F^2，可大到 10^5 的量级. 由于弹性散射的存在，能量相近的通道间有很强的关联，$E(\Phi)$ 关系变得很复杂，一般的看法是，$N_c\gg1$ 并不有助于持续电流的增加，持续电流依然由最高能量占据态的电子速度决定。

2. *无序的影响*

实际的环中总有杂质缺陷存在，(6.33)式给出的哈密顿量中非均匀势 $V(x)\neq0$，不可忽略. 但 $V(x)$ 为周期势，即

$$V(x+L) = V(x). \tag{6.47}$$

类似于一维能带问题，它的存在仅导致在布里渊区边界上能隙的形成. 无序存在时环的能带结构用实线表示在图 6.15 中. 尽管此时系统平衡态性质随磁通变化的周期性还存在，但由图可见，$E(\Phi)$ 曲线变得平缓，系统对磁通变化的敏感程度下降，导致持续电流数值减小. 理论给出持续电流随弹性散射平均自由程 l 线性变化，减小到理想情况的 (l/L) 倍，即

$$I = I_0\frac{l}{L}. \tag{6.48}$$

对于给出 I_0 大小的(6.44)式，可改写为 $I_0=e/(L/v_F)$. 其中 L/v_F 是对理想的环，电子绕环一周所要的时间. 在有杂质缺陷存在，$l<L$ 的情形，电子走无规行走路径，这一时间要用 L^2/D 代替，即 $I=e/(L^2/D)$，考虑到一维体系，扩散系数 $D=v_F l$，(6.48)式立即可得到解释.

3. *有限温度情形*

温度的第一个作用是使费米面变得轮廓不清，导致对 k_BT 范围内各能级贡献的平均. 由于相邻能级占据概率接近，且对持续电流的贡献正负相反，当温度高于

某一特征温度 T^* 时,总的持续电流急剧减小.对理想单通道情形,T^* 决定于一维环中电子的能级间隔

$$k_B T^* = h v_F / L. \tag{6.49}$$

对多通道情形,尽管费米面附近的能级间隔,由于通道数的增加而成比例的减小,但特征温度仍和单通道情形相同.原因是各通道互不关联,其贡献相加时,只是电流增加 $\sqrt{N_c}$ 倍,并不改变各通道的温度特性.

对于无序存在,$l<L$,环处在扩散区的情形,与6.2.4小节中对普适电导涨落随温度的变化的讨论类似,特征温度由 Thouless 能决定.从(6.6)式,并考虑扩散系数 $D=v_F l$,特征温度约为

$$k_B T^* = (h v_F / L)(l/L). \tag{6.50}$$

对于处在扩散区正常金属的实际样品,N_c 可以很大,但如前所述,由于能量相近的通道间有很强的关联,特征温度仍由(6.50)式决定.

温度的另一作用是温度升高时,L_φ 要下降,如 $L>L_\varphi$ 时,持续电流将指数衰减

$$I = I_0 \exp(-L/2L_\varphi). \tag{6.51}$$

4. 多环情形,系综平均($T=0$ 情形)

多环实验与理论比较时,要考虑 N 个环的平均[56].

第一种平均方法类似于统计力学中的正则系综平均.对于$N\gg1$ 个彼此独立的环,假定每个环中总电子数固定不变,但不同的环总电子数可不同,其他参数如 Φ,L 等均相同,称为变型正则系综平均.

$$\langle I_N(\Phi)\rangle_N \equiv \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} I_{N_i}(\Phi), \tag{6.52}$$

其中,$I_{N_i}(\Phi)$代表总电子数为 N_i 的环的电流.

对一维环,从(6.41)式给出的能量本征值随 Φ 的变化以及$I(\Phi)$的定义,可知$I(\Phi)$曲线是反对称的周期函数,可用傅里叶级数表示[67]

$$I(\Phi) = \frac{2I_0}{\pi}\sum_{p=1}^{\infty}\frac{1}{p}\cos(p\pi N_i)\sin\left(2\pi p\frac{\Phi}{\Phi_0}\right), \tag{6.53}$$

总电子数 N_i 与费米波矢的关系为 $\pi N_i = k_F L$.由于

$$\langle\cos(p\pi N_i)\rangle_{N_i} = \begin{cases} 0,\text{当 } p = 1,3,5,\cdots, \\ 1,\text{当 } p = 2,4,6,\cdots, \end{cases} \tag{6.54}$$

即只须考虑电流的偶次谐波,(6.52)式可写成

$$\langle I_N(\Phi)\rangle_N = \langle I_N^{(2)}(\Phi)\rangle_N + \langle I_N^{(4)}(\Phi)\rangle_N + \cdots. \tag{6.55}$$

为各偶次谐波对总电子数平均之和，如只保留比较重要的二次谐波，则

$$\langle I_N(\Phi)\rangle_N \approx \langle I_N^{(2)}(\Phi)\rangle_N, \tag{6.56}$$

从(6.53)式可见，$\langle I_N(\Phi)\rangle_N$ 将以 $\Phi_0/2$ 为周期.

第二种平均方法类似于统计力学中的巨正则系综.参加平均的每个环化学势 μ 不变，但不同的环化学势可不同.当然，其他参数保持不变.这称为变形巨正则系综.定义

$$\langle I_\mu(\Phi)\rangle_\mu \equiv \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} I_{\mu_i}(\Phi), \tag{6.57}$$

其中，$I_{\mu_i}(\Phi)$ 是化学势为 μ_i 的环的电流.

由于化学势，因而 $k_F = (2m\mu)^{\frac{1}{2}}/\hbar$ 可连续变化，故

$$\langle \cos(p\pi N_i)\rangle_\mu = \langle \cos(pk_F L)\rangle_\mu = 0, \tag{6.58}$$

从而

$$\langle I_\mu(\Phi)\rangle_\mu = 0. \tag{6.59}$$

这里采用不同的系综，得到不同的结果，反映了介观体系与宏观体系本质上的差别.

6.4.3 实验状况

1990 年 Lévy 等人的工作[68]第一次从实验上证实了介观正常金属环中持续电流的存在.他们在低温下(7 mK～300 mK)测量了 10^7 个彼此独立的方形铜环的总磁化强度，由此推断一个环中持续电流的平均值.环的边长 0.55 μm，截面积 35 nm×45 nm，1.7 K 时 $L_\varphi \approx 2$ μm.他们的实验得到周期为 $\Phi_0/2$，与变型正则系综的平均结果一致.让人感到意外的是持续电流的大小，实验得到的平均值为 $3\times10^{-3} I_0$($T=0$ 时)，比理论估计值大 1 个数量级以上.

Chandrasekhar 等 1991 年对 3 个不同的单个金环进行了测量[69].两个是圆形的，直径分别为 2.4 μm 和 4.0 μm；一个是长方的，1.4 μm×2.6 μm，40 mK 时的 L_φ 为 12 μm.他们观察到了预期的周期为 $\Phi_0 = h/e$ 的振荡.同样持续电流的大小令人吃惊，在 $T=4.5$ mK 时，持续电流值为 $0.3I_0$～$2.0I_0$，要比理论值高 1 到 2 个数量级.他们样品的 l 约为 70 μm，因而 l/L 应在 10^{-3} 的量级.

由于实验和理论的差异，Mailly 等人改变了思路，着眼于考察尽可能接近理想一维情形的单环行为，为此选用了在 GaAs/GaAlAs 异质结二维电子气基础上构造的半导体单环，并在实验方法上做了许多改进，1993 年发表了他们的结果[69].他们所用的半导体单环，无序很弱，$l/L \approx 1.3$，通道数 $N_c = 4$，即修正因子 $\sqrt{N_c} = 2$，

I_0 估计为 5 nA,因此持续电流的理论值为 5 nA～10 nA. 实验测量得到的值为 4 nA±2 nA,与预期的数值十分接近. 前两个实验均采用正常金属,具有较高的无序,$l/L \approx 10^{-3}$,和较大的通道数,$N_c \approx 10^4$,Mailly 等人的实验结果意味着,也许人们对无序以及/或通道数的影响理论上的处理还有问题. 在 GaAs/GaAlAs 系统中,载流子浓度很低,一般讲,电子-电子相互作用比金属中更重要. 有一些理论给出通过考虑电子-电子相互作用使持续电流值增加 1 到 2 个数量级的结果[70,71],这一实验结果倾向于电子-电子相互作用并不能明显地改变持续电流的大小. 持续电流问题还有待进一步的研究.

第 7 章　弹道输运及绝热输运

7.1　半导体二维电子气和电子波导

当电子弹性散射平均自由程 l 大到和体系尺度 L 相当时，进入弹道输运(ballistic transport)区。这时，杂质散射可以忽略，输运性质类似于通常的波导，很强地依赖于导体的几何.

7.1.1　半导体二维电子气

弹道输运的实验研究，一般在 GaAs-AlGaAs 半导体异质结区，或 Si MOS(金属-氧化物-半导体)结构反型层区高迁移率二维电子气(2DEG)系统中进行.一方面，电子平均自由程很长，可超过 10 μm，弹道输运的条件易于满足；另一方面，和金属膜相比，半导体 2DEG 电子密度低，费米波长较长，典型值为 40 nm.这是目前微加工技术可及的尺寸，可以在尺寸上进一步加以限制，使体系的维度降低.

在 GaAs 和 $Al_xGa_{1-x}As$ 层(x 值一般为 0.3)的交界处(图 7.1(a))，由于 N 型 AlGaAs 层中电子向 GaAs 层扩散，留下带正电荷的施主对电子的吸引，还由于两种材料导带底能量相差 0.3 eV，在界面处形成势阱(图 7.1(b)).对于 Si MOS 结构，则是在 P 型 Si 衬底上覆以 SiO_2 层作为(100)Si 表面和金属门电极之间的绝缘体(图 7.1(c))，足够强的正门电压可在 P 型 Si 和 SiO_2 界面处静电诱导出反型层，相应地，P 型 Si 能带弯曲，界面处出现势阱，与图 7.1(b)相似.

界面处势阱的出现，使电子的运动在垂直界面方向受到限制，三维导带分裂成一系列的二维子带.在合适的条件下，如电子面密度(sheet density) $n_s = 10^{11}\ cm^{-2} \sim 10^{12}\ cm^{-2}$时，仅能量最低的二维子带被占据(图 7.1(b) 中的 ε_1)，垂直方向的运动完全被冻结，成为 2DEG.对于边界没有限制的 2DEG，相对于带底，导电电子的能量作为波矢 k 的函数可写成

$$E(k) = \hbar^2 k^2/2m, \tag{7.1}$$

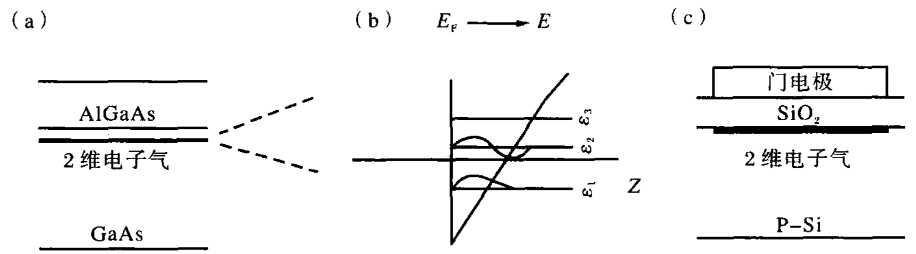


图 7.1

(a) GaAs-AlGaAs 异质结构示意；(b) 界面处形成势阱的放大图. 势阱的存在使能级分裂，ε_1 能极的占据形成二维电子气；(c) Si MOS 结构示意

其中，m 为有效质量，在 GaAs(100)中，$m = 0.067 m_e$，在 Si(100)中，$m = 0.19 m_e$，m_e 为自由电子的质量. 2DEG 单位面积的态密度为一常数

$$N_s(E) = m/\pi\hbar^2. \tag{7.2}$$

在 GaAs-AlGaAs 结构中，为了减少施主对电子的散射，在界面处一般设置一不掺杂的 AlGaAs 间隔层. 同时由于 GaAs 和AlGaAs有几乎相同的晶格常数，界面的出现并不破坏晶格的周期性. 界面处没有边界散射使电子的迁移率大大提高. 这是 GaAs-AlGaAs 异质结构优于 Si MOS 反型层结构的最主要之点.

在弹道输运的研究中，常对 2DEG 在横向加以限制，成为一窄的通道，称为电子波导. 单个二维子带将进一步分裂为一系列的一维子带，带底能量记为 E_n，$n = 1, 2, \cdots$. 电子沿通道轴方向可自由运动，对第 n 个一维子带，电子的能量可写为

$$E_n(k) = E_n + \hbar^2 k^2/2m. \tag{7.3}$$

对横向限制势的解析描述，常用的有方势阱(宽度为 w)，相应的 $E_n = (n\pi\hbar)^2/2mw^2$，和抛物线势阱，$V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2$，这里假定通道方向为 y 方向，$E_n = \left(n - \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$. 如果电子只占据 $n = 1$ 的子带，则在 x 方向的运动被冻结，成为一维体系. 如对$n > 1$的子带也有占据，则称为准一维体系.

横向限制使能级有明显分裂从而使体系维度下降，要求限制宽度 w 与电子的费米波长 λ_F 可比. 如前述在半导体 2DEG 结构中，这种限制可以实现. 对于正常金属，$\lambda_F \approx 0.5$ nm. 在通常微加工可及的限制中，电子的行为是三维的.

横向限制有多种办法. 详见文献[72]中的讨论. 对于 GaAs-AlGaAs 2DEG结

构，目前广泛应用的是郑厚植等[73]和 Thornton 等[74]发展的分裂门(split-gate)技术.当负偏压加到与 AlGaAs 层成肖特基势垒接触的金属分裂门上时，由于静电作用，其下方 2DEG 中的电子耗尽，留下一窄的电子通道(图 7.2).这种方法最大的优点是在某一阈值(约为 −0.6 V)以上，增加负门电压，通道的宽度和电子密度连续可调.

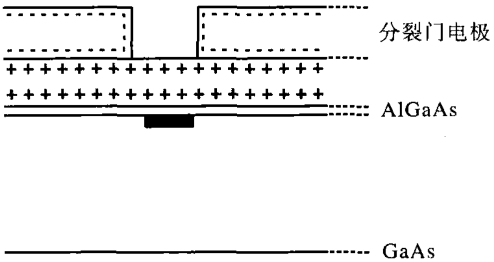


图 7.2 分裂门技术示意

黑色部分是限制后得到的 2DEG 通道

7.1.2 加垂直磁场的电子波导

考虑一 2DEG 中在 y 方向的通道，或称为电子波导(electron waveguide)，横向限制势为 $V(x)$，并加有垂直磁场 $\boldsymbol{B}$(在 z 方向).取 Landau 规范，矢势 $\boldsymbol{A}=(0,Bx,0)$，单电子哈密顿量的形式为

$$\mathscr{H}=\frac{p_x^2}{2m}+\frac{(p_y+eBx)^2}{2m}+V(x). \tag{7.4}$$

由于沿通道方向的正则动量 p_y 和 $\mathscr{H}$ 可对易，p_y 和 $\mathscr{H}$ 可同时对角化，有确定的本征值.对应于 p_y 的每一本征值 $\hbar k$，(7.4)式哈密顿量有分立的能量本征值 $E_n(k)$，$n=1,2,\cdots$.相应的本征波函数

$$|n,k\rangle=\psi_{n,k}(x)\mathrm{e}^{iky}. \tag{7.5}$$

用波导的术语，下标 n 标记在波导中传播的模式，$E_n(k)$ 是第 n 个模的色散关系，零磁场下有(7.3)式的简单形式.

在磁场中波函数的性质可由与经典轨道的对应得到.为简单起见，讨论方势阱限制的情形[72].假定电子的位置用(x,y)标记，以(X,Y)点为心作圆周运动，速度为 v，则有

$$x=X+v_y/\omega_c,\quad y=Y-v_x/\omega_c, \tag{7.6}$$

其中，$\omega_c\equiv eB/m$ 为电子的回旋运动频率.其回旋运动半径为 $(2mE)^{1/2}/eB$，

$E \equiv mv^2/2$为电子的能量.由于

$$p_y = mv_y - eA_y = mv_y - eBx = -eBX, \tag{7.7}$$

能量 E 和轨道的圆心与通道中轴线的距离 X 是运动常数.坐标的取法见图 7.3.依赖于轨道是否与通道壁相碰撞,只和一个壁碰或和两个壁都碰,轨道可分成回旋轨道(cyclotron orbit),跳跃轨道(skipping orbit)和往返运动轨道(traversing trajectory)三种.在(X,E)空间,这三种不同的轨道区由两条抛物线分开(图 7.3),其方程为

$$(X \pm w/2)^2 = \frac{2mE}{(eB)^2}. \tag{7.8}$$

回旋轨道不和边界碰撞,与量子力学的 Landau 能级态对应.跳跃轨道只和一个边界作用,与边缘态(edge states)对应,相对边界的边缘态运动方向相反,在 7.4 节中对边缘态有更详尽的讨论.往返运动轨道与通道的两个边界均有作用,电子有非零的群速度,对应于磁场存在时子能带的量子态.

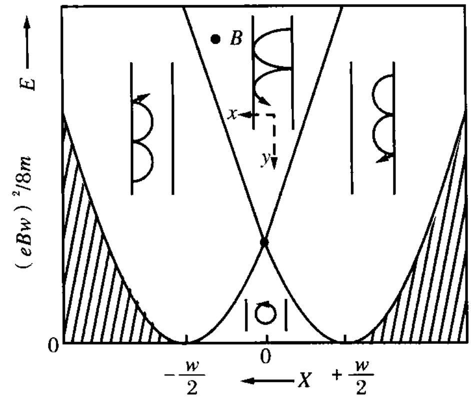


图 7.3 能量-轨道中心组成空间的相图

与斜线区对应的状态不可能存在[72]

得到 $E_n(k)$的简便方法是将 Bohr-Sommerfeld 量子化条件用于 x 方向的经典运动[75]

$$\frac{1}{\hbar}\oint p_x \mathrm{d}x + \gamma = 2\pi n, \quad n = 1,2,\cdots, \tag{7.9}$$

其中,积分是对一个运动周期.相移 γ 是电子运动在 x 轴上投影两个转折点处相移的总和.在通道边界上受到反射的相移是 π,对于 v_x 逐渐改变的转折点,相移为 $-\pi/2$[76].因而对往返运动轨道 $\gamma=\pi+\pi=0$(即 2π);对跳跃轨道 $\gamma=\pi-\pi/2=\pi/2$,

对回旋轨道 $\gamma = -\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2} = \pi$. 由于在 Landau 规范下 $p_x = mv_x = eB(Y - y)$，(7.9)式可改写为

$$B\oint(Y - y)\mathrm{d}x = \frac{h}{e}\left(n - \frac{\gamma}{2\pi}\right). \tag{7.10}$$

这一量子化条件，相当于中心在 X 处，半径为$(2mE)^{1/2}/eB$ 的回旋轨道，或轨道和通道壁共同包围面积中的磁通量应为磁通量子h/e的$(n - \gamma/2\pi)$倍.

这样在给定磁场 $\boldsymbol{B}$ 下，对于某一标记为 n 的模，给定波矢 k，通过 $k = -eBX/\hbar$ 可定出回旋轨道中心坐标 X. 找到满足量子化条件的轨道，从其半径可求出 E，对不同的 n,k 作类似的计算，可求出 $E_n(k)$.

7.2　量子点接触

对于长度 L 远大于宽度 w 的电子波导，尽管其横向尺度小于电子平均自由程 l，但由于波导较长，电子仍可能受到杂质原子的弹性散射，使问题复杂化. 量子点接触(quantum point contact)是二维电子气中短而窄的收缩区，一般 $L \approx w$，均远小于电子平均自由程 l，因而，输运是完全弹道的，弹道输运的一些本征特性也因此得以揭示，其中最突出的是 $2w \geqslant \lambda_F$ 量子点接触系统的电导量子化现象.

7.2.1　电导量子化

1988 年 Van Wees 等[77]和 Wharam 等[78]独立地发现改变分裂门的电压 V_g 从而使点接触宽度改变时，零外加磁场下电导呈台阶式变化. 扣掉与 V_g 无关的 2DEG 区附加的串联电阻后，台阶近似是 $2e^2/h \approx (13\mathrm{k\Omega})^{-1}$的整数倍(图 7.4). 电导台阶对精确量子化值的偏离大约在 1%，远低于量子霍耳效应所能达到的 $1/10^7$ 的精度. 原因可能是多方面的. 对于相同设计的器件，电导平台的平整度，电导台阶的突变程度均有差异，说明限制点接触区形状的静电势的细节也许相当重要. 同时，本底电阻也难以精确地扣除.

应用 Landauer 公式(5.74)式于量子点接触体系，电导

$$G = \frac{2e^2}{h}\sum_{n=1}^{N} T_n, \tag{7.11}$$

这里 N 是导电通道数，或许可的传播模式数. 按(5.71)式，$T_n = \sum_m T_{nm}$. 在点接触区，电子弹道式地通过，没有散射，不发生模式之间的转换，因而 $T_{nm} = \delta_{nm}$. 由于被占据的子带数 N 总是整数，随通道的宽窄而改变，因而电导呈台阶式变化.

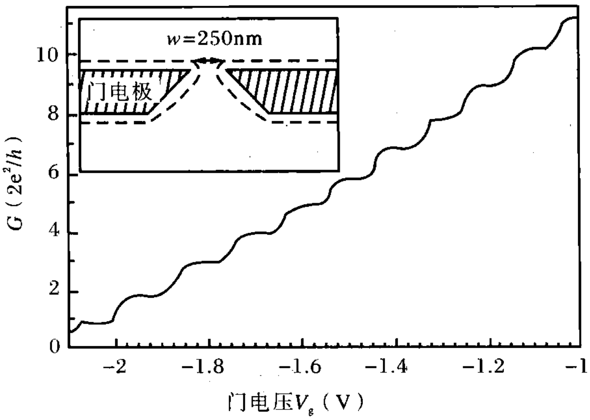


图 7.4　在 0.6K 下测得的点接触电导随门电压 V_g 的变化[77]

分裂门的形状如左上角插图所示

另一常用的解释是，电导量子化来源于在理想电子波导中，电流均分于所占据的传输模式. 原因是任一模式 n 传输的电流比例于其传输速度 $v_n = \mathrm{d}E_n(k)/\hbar\mathrm{d}k$，以及在费米能处对总态密度的贡献，只计及 $k>0$ 的态时为 $[\pi\mathrm{d}E_n(k)/\mathrm{d}k]^{-1}$. 两者相乘，结果与模指标 n 无关，也与横向限制势形状的细节无关.

采用(7.11)式得到电导量子化，要求温度足够低，$k_B T$ 远小于子带间的能量间隔. 温度 $T\neq 0$ 时，Fermi-Dirac 分布函数 f 在 E_F 处从 1 到 0 的过渡将展宽，函数 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}E$ 热展宽的宽度约为 $4k_B T$. 因而，温度升高时，电导平台逐渐倾斜，最终在 $T\gtrsim \Delta E/4k_B$ 时消失，这里 ΔE 是费米能级处的子带能量间隔. 实验及数值计算表明，在 GaAs-AlGaAs 2DEG 中 T 约为 4 K.

对量子点接触电导的仔细讨论，需要在窄的点接触区和相邻的宽的区域分别解薛定谔方程，使波函数在接触区的进出口处相互衔接，从而求出透射系数，由 Landauer 公式定出电导. 在考虑进出口处模式的耦合时，必须区分两种形式的点接触，逐渐收缩的和突变的(abrupt constriction). 如收缩区的宽度 $w(x)$ 足够缓慢的变化，没有子带间的散射，通过收缩区的输运是绝热的(adiabatic)，即 $n\neq m$ 时，

$T_{nm}=0$，自然有电导的量子化．对于突变的收缩，计算表明只要收缩区不要太短或太长，仍然可观察到好的电导平台，最优的长度 $L_{\text{opt}}\approx 0.4(w\lambda_{\text{F}})^{1/2}$[79]．太短时，平台有所倾斜；太长时，平台区有振荡行为．

磁场的影响主要在两方面，一是在给定的门电压变化区间内，使电导平台数减少，这来源于子带间的能量间隔加大，从而占据子带数减少．如限制势取抛物线型 $V(x)=m\omega_0^2x^2/2$，加磁场情况下 $E_n=\left(n-\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega\ (n=1,2,\cdots)$，其中 $\omega\equiv(\omega_c^2+\omega_0^2)^{1/2}$，$\omega_{\text{c}}=eB/m$ 是 Landau 回旋运动频率．因此，占据子带数为

$$N=\text{Int}\left(\frac{1}{2}+\frac{E_{\text{F}}}{\hbar\omega}\right),\tag{7.12}$$

其中，符号 Int 表示只取后面方括弧中结果的整数部分．显然，磁场增加时，ω_{c} 加大，N 减小．

其次，实验观察到附加磁场改善了电导平台的平整度．这是由于磁场使电子运动的轨道发生弯曲，呈跳跃状与通道壁相碰撞(7.1.2 小节)，在磁场使电子回旋半径 l_{cycl} 小于点接触区的宽度 w 时，轨道将沿通道的一侧前进(7.3 节)，背散射得到抑制．实验上附加的证明是用四引线方式测量点接触的电阻，在弱磁场下得到负的磁阻，即 $R(B)-R(0)<0$[80]．

7.2.2　电子束的准直

量子点接触可用来发射一准直电子束于 2DEG．准直(collimation)是指发射电子束角分布的窄化．这里主要讨论逐渐收缩的点接触的准直效应，亦称喇叭口准直．

首先看对一沿 y 方向宽度为 w 的通道传播模和轨道的经典对应．第 n 个模式相当于通道宽度 w 是电子在 x 方向半波长 $\lambda_x/2$ 的 n 倍．由于 $k_x=2\pi/\lambda_x$，因而模的量子化条件也可写成

$$k_x=\pm n\frac{\pi}{w},\quad n=1,2,\cdots,N.\tag{7.13}$$

占据模的总数 $N=\text{Int}(k_{\text{F}}w/\pi)$．每个模中电子的总动量是固定的，为 $mv_{\text{F}}=\hbar k_{\text{F}}$，因而第 n 个模相当于电子轨道偏离通道轴(在 y 方向)α_n 角．

$$\sin\alpha_n=\frac{k_x}{k_{\text{F}}}=\frac{n}{N}.\tag{7.14}$$

现考虑一喇叭口形的量子点接触．在最窄区，有 $N_{\min}=\text{Int}(k_{\text{F}}w_{\min}/\pi)$个模是被占据的，$w_{\min}$是最窄区的宽度．在点接触的出口处，宽度为 $w_{\max}$，占据的模数为

$N_{max}=\mathrm{Int}(k_F w_{max}/\pi)$. 如果从 w_{min} 到 w_{max} 的过渡足够平缓，则模指标为运动常数(绝热近似)，模间没有跃迁，量子点接触最窄区的模式 n 只耦合于出口处同指标的模，因而在出口处，电流只由 N_{min} 个模输运，只占据总模数 N_{max} 的一部分，即 w_{min}/w_{max}. 由(7.14)式，这意味着出口处电子的最大偏角

$$\sin\alpha_{max}=\frac{N_{min}}{N_{max}}=\frac{w_{min}}{w_{max}}. \tag{7.15}$$

按照绝热近似，电子束的角分布将在 $\pm\alpha_{max}$ 处突然截断，成为一准直束流. 在量子点接触出口处的衍射将导致束流的展宽，但当 $N_{min}\gg1$ 时，这种影响甚小.

对于宽的电子波导，占据模的数目很大，按照经典的对应，相当于电子速度有各向同性的分布. 从宽区进入突变型点接触，即点接触进口处的转折为直角，它的电子束流比例于电子速度在点接触通道轴上的投影，有 $\cos\alpha$ 型的角分布. 由于时间反演的对称性，从突变型点接触发射出的电子束流也应有相同的角分布，与喇叭口准直情况十分不同.

准直效应在实验上可直接用第二个点接触作为接收器，并用磁场改变准直束的方向来演示. 图 7.5 给出 Molenkamp 等的实验结果[81]. 两个点接触相对，距离

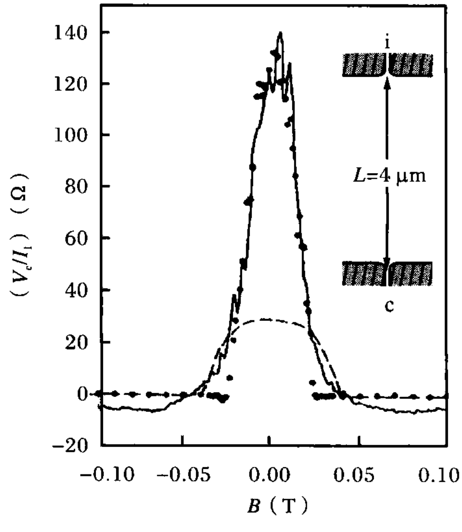


图 7.5　在 4 μm 远处检测到的准直电子束[81]

I_i 是通过发射点接触的电流；V_c 是收集点接触对地的电压实线是 1.8 K 下得到的实验数据. 从左上插图可见点接触出口呈喇叭，其他说明见正文

4 μm,一个作为发射器(图中 i),一个作为接收器(图中 c).图中实线是在 1.8 K 时测得的实验曲线,可以看出外加磁场使束流偏转,接收到的信号很快下降.图中黑圆点是用图右上角所示形状的硬壁(hard wall)势作半经典计算的结果,虚线是对突变结,即无准直效应的计算结果.准直效应也表现在两个相对的点接触的串联电阻远小于各自电阻的和[82],原因是一个点接触发射的电子束流的准直性,增加了通过第二个点接触的透射率.

由于电子波导的接口处,形状多类似于喇叭口,在这类体系的磁阻反常行为中,准直效应常起着重要的作用(参见下一节).

7.2.3　相干电子束聚焦

窄的单模($N=1$)突变型点接触,其行为类似于光学中的点源.用它作为发射器时,可在 2DEG 中相干地激发各种模式.这已为磁场聚焦相干电子束的理论和实验所证实[75,83].

在实验中,一般用两个点接触,在 2DEG 边界的同一侧(图 7.6).一个作为发射器,将一发散的电子束弹道式地射入 2DEG.按经典图像,在垂直磁场的作用下,

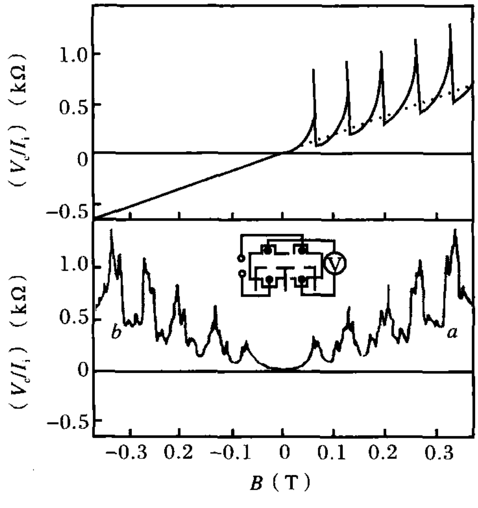


图 7.6

下部:在温度 $T=50$ mK,点接触距 $L=3.0$ μm 下测得的电子聚焦谱(实验安排如插图所示,a,b 两条谱线是交换电流电压引线得到的)上部:按实验参数计算的经典电子聚焦谱.取自[75]

电子轨道发生弯曲，在边界上经过一次或多次镜面反射，如能到达另一作为接收器的点接触，即可被检测．接收器电压信号 V_c 和发射器电流 I_i 的比值 V_c/I_i 作为磁场 B 的函数称为聚焦谱．在边界上电子按跳跃轨道运动，轨道的曲率半径就是电子在磁场中作回旋运动的半径 $l_{cycl} = \hbar k_F/eB$．易于看出，当两个点接触之间的距离 L 是 $2l_{cycl}$ 的整数倍时，即

$$B = pB_{focus}, \quad p = 1,2,\cdots \tag{7.16}$$

其中

$$B_{focus} = 2\hbar k_F/eL, \tag{7.17}$$

聚焦谱有极大值，表明进入接收器中的电子束流达到极大．图 7.6 上部是按照这种经典的图像算出的聚焦谱．计算中采用了与具体实验相应的参数．在聚焦谱中，高度近似相等的等间距的峰叠加在用虚线表示的霍耳电阻之上．第 p 个峰相应于垂直边界发射的电子在发射点接触和接收点接触之间经过了 $p-1$ 次镜面反射．这只在某一个磁场方向出现（图中取为正向），磁场反向时，聚焦行为发生在发射器的另一边，无法检测，测得的只是正常的霍耳电阻．这种经典的聚焦谱通常在金属样品类似的实验中看到，只是由于金属表面的漫散射，聚焦峰的高度逐渐降低．

在 2DEG 系统中的实验结果在图 7.6 下部给出[75]．在预想的位置处明显地看到聚焦峰，但在低温下（低于 1K），聚焦峰有精细结构．精细结构的细节依赖于具体的样品，但重复性非常好．如交换电流电压引线，从而使发射器和接收器互换，尽管两者的几何形状有明显的非对称性，但得到的聚焦谱几乎是原来谱的镜像，这很好地演示了精细结构的重复性．

聚焦谱中精细结构的存在表明 2DEG 中的电子聚焦行为和在金属中相应实验中的行为定性上有所不同．为解释实验结果的主要特征，仅用经典的描述是不行的．如前所述，沿 2DEG 边界的量子弹道输运是通过能量为 E_F 的传播模——边缘态进行的．各种模式的边缘态，被宽度 w 小于 λ_F 的点接触相干地激发．对 $k_F L \gg 1$ 的情况，在作为接收器的点接触处不同模的干涉主要由变化很快的相因子 $\exp(ik_n L)$ 决定．按经典图像，波矢 k_n 与回旋轨道中心距 2DEG 边界的距离相对应．$k_n = k_F \sin\alpha_n$，α 角是从边界上反射的跳跃轨道与边界垂线的夹角，α_n 按 Bohr-Sommerfeld 量子化条件只能取一些分立的数值．计算表明[75,83]

$$\frac{V_c}{I_i} = \frac{h}{2e^2}\left|\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} e^{ik_n L}\right|^2, \tag{7.18}$$

其中，N 是边缘态通道数，等于在 2DEG 中 Landau 能级的占据态数．理论计算和实验并不在每个细节上都相符合，因为并不能精确地确定决定点接触和 2DEG 边界处的静电势的形状．然而，实验的一些主要特征与计算完全相符，如低场下的聚

焦峰，高场下的周期仍为 B_{focus}，但振幅有很大的振荡等.

电子聚焦的实验说明：宽度 $w<\lambda_F$ 的点接触相当于有确定能量的弹道电子的单色相干点源；电子在由静电势造成的 2DEG 边界上的散射主要是镜面反射，漫反射极少；相位相干可在到接收器的几个 μm 长的距离内维持. 最后，不能仅用经典的方式讨论二维电子气中的电子聚焦行为，本质上这是一种量子力学的相干聚焦.

7.3 电子波导的四端电阻

在扩散输运区，常在与电流通过的垂直方向接有测量霍耳电压降的引线，用这样的引线安排可独立地确定电阻张量中的各个分量. 在 2DEG 弹道输运的实验研究中，人们自然地也先选择这种相互垂直成十字形的四引线结构. 在弹道输运区，电阻主要取决于电子在这种结构接头(junction)处的散射，散射的状况很强地依赖于接头区的形状. 对于许多实验观察到的磁阻及霍耳效应的反常，经典的弹子球模型(billiard model)可以很好地解释. 量子干涉效应和窄通道中横向运动的量子化相对而言并不重要[72].

在很低的磁场下，准直和攀爬(scrambling)是主要的概念. 当一通道向接头区以逐渐展宽的形式过渡时，产生喇叭口准直效应. 当准直电子束流的展开角小于 90°时，从一个电极出来的电子，一般不会直接进入与之垂直的侧电极，而要受到反射(图 7.7(a)). 在接头区，电子常常会受到多次反射，轨道呈攀爬形(图 7.7(b))，从而使电子有相等的概率进入左侧或右侧，导致霍耳效应的淬灭. 当接头区大部分边界与通道轴成 45°时，射向某一侧电极的电子具有很大的概率被反射，从而进入相对一侧的电极(图 7.7(c))，这种弹回(rebound)机制导致负的霍耳电阻.

在高一些的磁场下，会发生磁场的导引(guiding)，电子在磁场的导引下，沿通道边界走跳跃式的轨道，从一电极进入，在接头处转角进入侧端(图 7.7(d)). 在电子回旋运动轨道半径 l_{cycl} 小于接头区最小曲率半径 r_{min} 时，即磁场 $B\gtrsim B_g\equiv \hbar k_F/er_{min}$时，导引完全. 此时，由于无背散射，纵向电阻消失，霍耳电阻等于通道接头处的接触电阻，即

$$R_{contact}\approx\frac{h}{2e^2}\frac{\pi}{k_F w}. \tag{7.19}$$

式中，$k_F w/\pi$ 给出传输模数，$2e^2/h$ 是每个模对电导的贡献，倒数即为电阻. 在磁场小于 $B_{crit} \equiv 2\hbar k_F/ew$，即回旋直径 $2l_{cycl}$ 大于通道宽度 w 时，占据的子带数，即传输模数基本不变，(7.19)式给出的接触电阻近似与磁场无关. 这解释了在 $B_g \lesssim B \lesssim B_{crit}$ 磁场范围内，霍耳平台的存在. 在霍耳平台的低场端，往往由于电子磁聚焦于侧电极(图 7.7(e))，产生几何共振(geometrical resonance)，即到达侧电极的电子数增多，使霍耳平台上叠加有周期性的振荡.

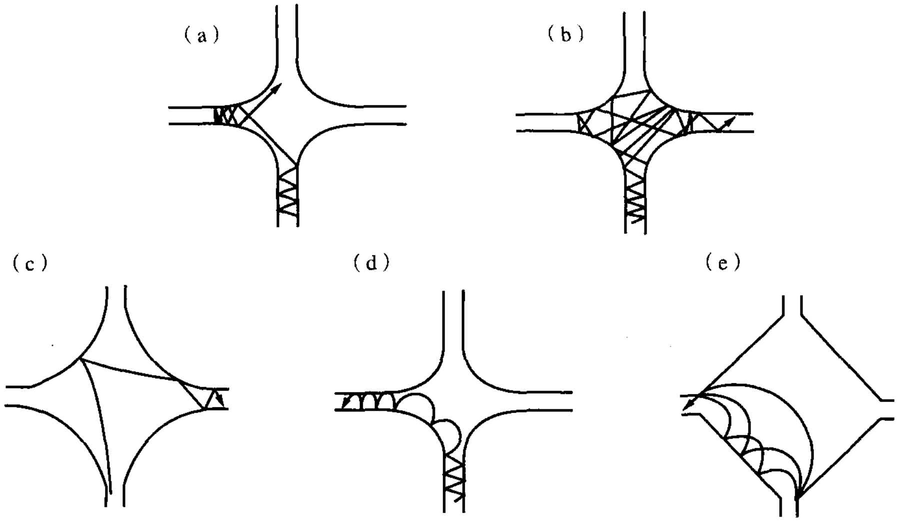
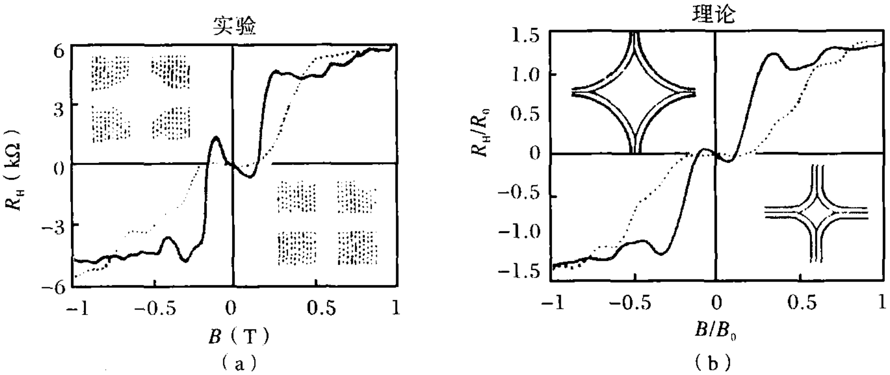


图 7.7　接头处电子弹子球的经典轨道[72]

(a) 准直展开角小于 90°；(b) 攀爬轨道；(c) 弹回轨道；(d) 磁场导引；
(e) 电子聚焦轨道

图 7.8 是一具体的实例[84]. 图 7.8(a)是实验结果，给出霍耳电阻随外加磁场的变化，实线和点线分别与左上方和右下方给出的接头区几何对应. 对于接头区几何，图中给出的是分裂门的形状，在 2DEG 中分裂门产生的限制势等位线的变化要比栅的边缘更光滑一些. 从图中可明显地看出，在正的低场下，依赖于接头区的形状，霍耳电阻 R_H 或淬灭，即等于零，或为负值 . 磁场增强时，出现霍耳平台并叠加有精细结构. 接头区的几何影响到霍耳平台的宽度，但不影响其高度. 图 7.8(b)给出半经典理论计算的结果，也给出了相应的限制势在能量 E_F(粗线)和 0(细线)等位线的形状，这与实验中分裂门所产生的接近. 图中 R_0 与(7.19)式中 $R_{contact}$ 相等. 实验估计 $w \approx 90$ nm，$n_s \approx 1.2\times10^{15}$ m^{-2}，意味着 $R_0 = 5.2$ kΩ，相应的 $B_0 \equiv \hbar k_F/ew$

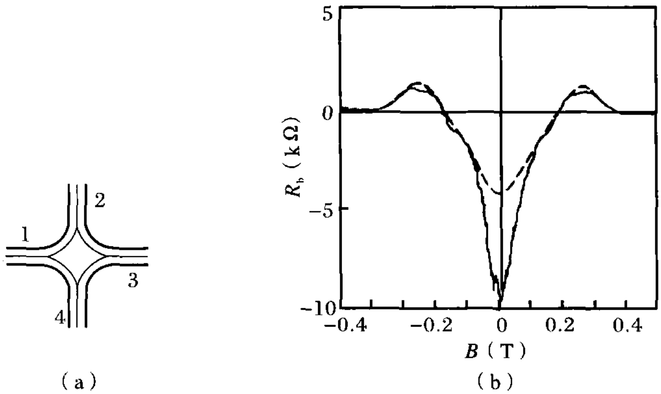
$=0.64$ T. 比较图 7.8(a)和图 7.8(b)，可见理论计算结果和实验定量上还不完全符合，但定性上，理论计算给出了实验观察到的所有的重要特点：霍耳电阻的淬灭和变负；霍耳平台高度与接头区转角处的光滑程度无关，以及对较光滑的转角($r_{\min}$较大)，霍耳平台在更低场下出现. 霍耳平台上的振荡也与实验相似，说明这是一种经典的几何共振，而不是量子力学的共振.



(a) (b)

图 7.8 霍耳电阻的测量及计算结果[84]

在十字形接头中，如图 7.9(a)所示，相邻端(如 1,2 端)通电流，测量另两端(4,3 端)上的电压降，得到的电阻称为弯曲电阻(bend resistence)，记作 R_b. 按(6.20)式的规定，$R_b \equiv R_{12,43}$. 图 7.9(b)中实线给出 Timp 等人的实验结果[85]，在



(a) (b)

图 7.9

(a) 接头区形状，粗实线是限制势在 E_F 处的等位线，细实线是能量为零的等位线；(b) 弯曲电阻 $R_b \equiv R_{12,43}$ 的测量结果(实线)及半径典计算结果(虚线)[85]

零场附近弯曲电阻为负值，这是由于准直效应使电流源 1 与电压端 3 的关联比与电压端 4 更强的缘故，这使 $R_b \propto V_4 - V_3$ 成为负值. 磁场增加，洛伦兹力使载流子的轨道弯曲，破坏了准直效应，R_b 回到通常的正值. 磁场再强，出现磁的导引，在接头区无背散射，R_b 下降到零. 图中的虚线是理论计算值，零场附近负峰高度和实验相比过小，也许是半经典的计算对这种几何产生的准直效应估计过低了.

总起来讲，半经典的计算和实验大体相符，磁阻的反常大多可由经典的弹子球模型得到理解. 理论和实验还有一些不相符之处，在很低温度（低于 100 mK）下，磁阻的一些精细结构，半经典近似无法得到. 在何种程度上需要用量子力学模型仍是研究中的问题.

7.4 边缘通道和绝热输运

本节主要讲述通过边缘通道（edge channel）的绝热输运（adiabatic transport）. 这里，绝热的含义是边缘通道间的散射被完全抑制.

7.4.1 边缘通道

在图 7.3 给出的有关电子波导电子能量-轨道中心的相图中，如外加垂直磁场足够高，使两条抛物线交点处的能量 $(eBw)^2/8m$ 超过费米能量 E_F 时，在电子波导中心，仅有与 Landau 能级对应的回旋轨道. 这一条件等价于要求外加磁场 B 大于 7.3 节中给出的临界值 $B_{crit} = 2\hbar k_F/ew$，从而使电子回旋轨道的直径 $2l_{cycl}$ 小于电子波导的宽度 w. 这时，电子的能量为

$$E_n = \left(n - \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + eV(x, y) + \frac{\hbar^2 k_{n,y}^2}{2m}, \tag{7.20}$$

其中，$n = 1, 2, \cdots$，是自旋简并 Landau 能级指标，这里，未写入依赖于自旋取向的 Zeeman 能量 $\pm\frac{1}{2}g\mu_B B$. $V(x, y)$ 是电子感受到的静电势能，最简单的情形是忽略杂质存在引起的势能变化，假定它在波导中心是平的，仅在边界处升高，相当于与 y 无关的横向限制势，如图 7.10(b) 所示. 图中还给出了 $n = 1, 2$ 和 3 时 E_n 在电子波导一个横截面上的变化（7.20 式）.

与输运过程有关的是费米能附近的态，如 E_F 在两个 Landau 能级之间，则这

些态贴近样品的边界，称为边缘态(edge states). 从图看，指标 n 最小的态最贴近样品的边界. 在边缘态中，电子回旋运动的轨道中心在相互垂直的电磁场作用下，沿 $\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{B}$ 方向漂移，其中电场来源于静电势的空间变化，$\boldsymbol{E}=-\nabla V$. (7.20)式等号右边第 3 项常称为导引中心能量(guiding center energy) E_G，即

$$E_G = \frac{\hbar^2 k_{n,y}^2}{2m}, \tag{7.21}$$

其中 $k_{n,y}=mv_{d,n,y}/\hbar$，$v_{d,n,y}$ 为导引中心的漂移速度，由 ∇V 和磁场 $\boldsymbol{B}$ 决定，

$$v_{d,n,y} = \frac{1}{eB^2}\nabla V\times\boldsymbol{B} \tag{7.22}$$

由此可见，在通道两边漂移速度均沿 y 轴，与等势线平行，但速度的方向是相反的. 非零的漂移速度也使电流得以转输，具有同一模指标的边缘态合起来称做一个边缘通道(edge channel)，通道数为 E_F 以下的朗道能级数，示意在图 7.10(a)中. 在 7.1.2 小节的讲述中，与边缘态和边缘通道对应的是经典的跳跃轨道，(7.21)式给出的导引中心能量 E_G，决定着跳跃轨道回旋运动的中心位置.

由于不同速度方向的边缘通道在空间上是分开的，只要不被扩展的电子态相连，背散射就不会发生。这与在弱磁场下有往返轨道存在，同时作用于样品两边，相反方向传播的模式无法在空间上分开的情况十分不同. 其次，在同一边 E_G(或 n)不同的边缘通道在空间上也是分开的，这使绝热输运成为可能. 对于弱场情况，绝热仅在短尺度的点接触中重要.

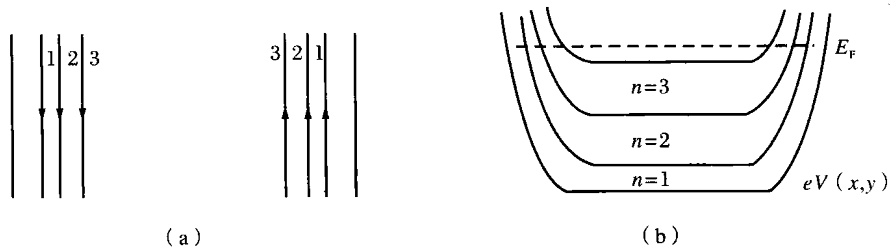


图 7.10　边缘通道形成示意

(a) 在边界附近的边缘通道；(b) 静电势 $eV(x,y)$ 和 $n=1,2,3$ 时 E_n 的变化

边缘通道的出现在 Timp 等对用 GaAs-AlGaAs 2DEG 制作的直径 2μm 的环状样品的磁阻测量中有清楚的显示[85,86]. 在低场下，$W<2l_{\text{cycl}}$ 时，像预期的那样，磁阻由于 AB 效应(6.1 节)随外场周期性变化，电流走向如图 6.1 所示，环包围的面积由其平均直径定义，磁通的变化周期为 $\Phi_0=h/e$. 当磁场强到 $w>2l_{\text{cycl}}$ 时，AB 振荡消失，原因是此时电流由边缘通道输运(图 7.11). 外边缘通道与引线电极

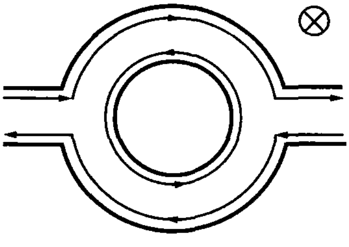


图 7.11　环宽度 $w>2l_{\mathrm{cycl}}$ 时电流的走向

净电流来源于方向相反的边缘通道传输电流的不同

相连，决定着体系的电阻，但不包围磁通. 内边缘通道包围有磁通，但又由于空间的隔离，没有背散射，和外边缘通道没有关联.

Halperin 最早从边缘态的观点对量子霍耳效应加以解释[87]. 在图 7.12 所示的结构中，离开电极的各边缘通道均填充到与电极相应的化学势，由于没有背散射，从一个电极经边缘通道流出的电流完全进入相邻的另一电极，相当于所有的电极都是理想的，透射率为 1，反射率为零。在如图 7.12 所示样品左右两端存在化学势差 $\delta\mu$ 时，对于磁场使自旋简并解除的情形，每个边缘通道携带电流 $(e/h)\delta\mu$，对霍耳电导的贡献为 e^2/h. 因此，样品的四端霍耳电阻为

$$R_{\mathrm{H}} = \frac{h}{e^2 N}, \tag{7.23}$$

N 是边缘通道数，和样品中间区域费米能以下的 Landau 能级数相对应. 从图 7.12 看，R_{H} 与两端电阻 $R_{2\mathrm{t}}$ 相等，四端测量的纵向电阻 $R_{\mathrm{L}}=0$. 在图 7.12 所示的样品中心区，有一些不规则的闭合曲线，它们代表局域态，来源于(7.20)式中的静电势，由于无序的存在，在样品中心区并不一定是平的，因而当 $\left(n-\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{\mathrm{c}}$ 在 E_{F} 附近时，$eV(x,y)$ 的某些部分会在 E_{F} 之上，从而在和 E_{F} 相交处形成一些环绕势能极大或极小的闭合通道.

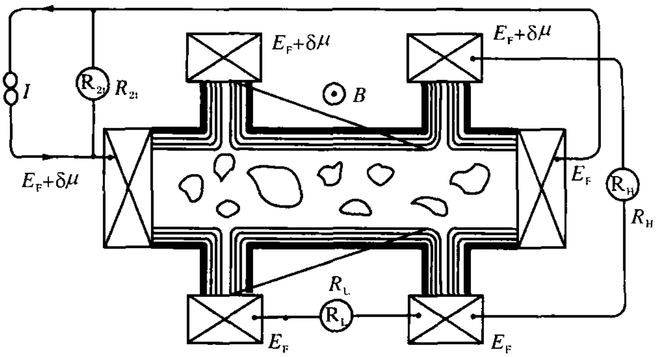


图 7.12　四引线霍耳电阻 R_{H} 的测量

图中画出在费米能的边缘通道，箭头标出被源电极填充到 $E_{\mathrm{F}}+\delta\mu$ 的边缘通道的传输方向. 取自文献[72]

7.4.2 量子化纵向电导

量子点接触可用作对边缘通道有所选择的发射器.图7.13给出一与图7.12类似的,中间包括一量子点接触的六端结构.与前述相同的理由,假定所有的电极(contact)都是理想的,自旋简并的边缘通道在宽的2DEG区和量子点接触区分别为M及N个.将多端情形下的Landauer-Büttiker公式用于本例,按公式(5.78)式,由于电压电极5中无净电流,即$I_5=0$

$$0=\frac{2e}{h}(M\mu_5-M\mu_1),\qquad(7.24)$$

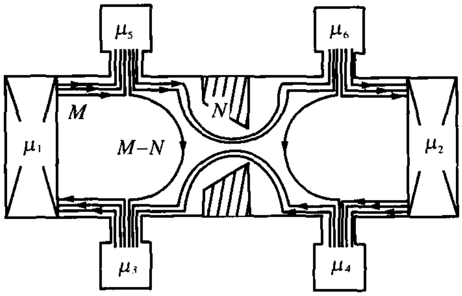


图7.13 中间包括一量子点接触的六端引线结构

由此得$\mu_1=\mu_5$,类似地$\mu_2=\mu_4$.从$I_3=0$,得

$$0=\frac{2e}{h}[M\mu_3-N\mu_4-(M-N)\mu_5],\qquad(7.25)$$

注意μ_4和μ_5分别和μ_2及μ_1相等,可得

$$\mu_3=\frac{(M-N)\mu_1+N\mu_2}{M}.\qquad(7.26)$$

对电极1,$I_1=-I_2=I$,

$$I=\frac{2e}{h}(M\mu_1-M\mu_3),\qquad(7.27)$$

将(7.26)式代入,得

$$I=N\frac{2e}{h}(\mu_1-\mu_2).\qquad(7.28)$$

易于算出纵向四端电导

$$G_{12,34}=\frac{eI}{\mu_3-\mu_4}=\frac{2e^2}{h}\frac{MN}{M-N}.\qquad(7.29)$$

如定义量子点接触区的透射率$T=N/M$,则$G_{12,34}=M\dfrac{2e^2}{h}\dfrac{T}{1-T}$,与Landauer公式(5.69)式相似.此时,霍耳电导

$$G_{12,35}=M\frac{2e^2}{h},\qquad(7.30)$$

只与2DEG区Landau能级的占据数有关,尽管由于量子点接触的存在,$M-N$个边缘通道受到了背散射.由此可见,假定电极是理想的,同时有量子点接触存在,量

子化的霍耳电导可以和非整数倍的纵向量子化电导并存.

图 7.14 给出对图 7.13 结构 $G_{12,34}$ 的测量结果[72]，测量温度 $T=0.6$ K，磁场固定在 1.4 T，使 2DEG 区 $M=5$，改变点接触处的门电压 V_g，使 N 在 1 到 4 间变化. 图中水平细实线给出按(7.29)式算出的量子化平台位置. 虚线给出自旋简并解除的结果. 从图 7.14看，实验肯定了对图 7.13 结构在量子化霍耳效应区从边缘通道出发的分析，同时，在实验所用的低磁场下，看不到自旋分裂(spin-split)电导平台.

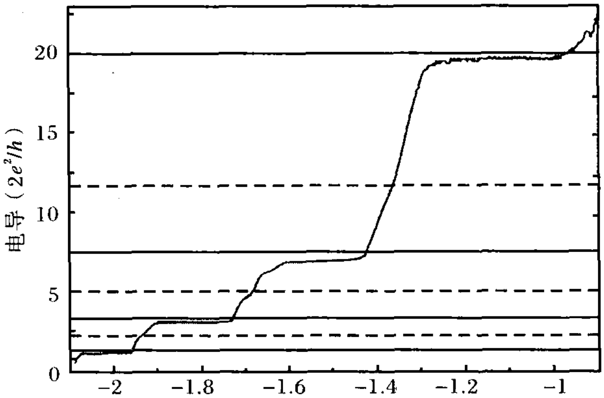


图 7.14　在整数量子化霍耳效应区，量子点接触导致的分数纵向电导，取自文献[72]

7.4.3　非理想电极

在上一小节中，对于理想的电极，在宽的 2DEG 区的霍耳电压并不受其附近点接触收缩区的影响. 如果用来测霍耳电压的某一电极是非理想，或无序的，即并不是所有的边缘通道进入该电极的透射系数均为 1，情况即有所不同. 这里，具体地讨论一如图 7.15所示的简单情况，即电极 3 处有一势垒，仅有 N_3 个边缘通道可通过，$N_3<M$，M 是在宽的 2DEG 区中的边缘通道数. 同时取另一电流电极的化学势为参考，即 $\mu_2=0$.

与上小节类似，应用公式(5.78)式于电极 5，由于 $I_5=0$，可得 $\mu_1=\mu_5$. 对电极 3，由于 $I_3=0$

$$0 = N_3\,\mu_3 - T_{1\to3}\,\mu_1 - T_{5\to3}\mu_5, \tag{7.31}$$

对于图 7.15 所示的磁场方向，在无边缘通道间散射的情况下，$T_{1\to3}=0$，$T_{5\to3}=\max(0, N_3-N)$. 因而

$$N_3\mu_3 = \max(0, N_3 - N)\mu_5. \tag{7.32}$$

根据霍耳电阻的定义 $R_H \equiv (\mu_5 - \mu_3)/eI$,以及

$$I = \frac{2e}{h}N\mu_1, \tag{7.33}$$

可得

$$R_H = \frac{h}{2e^2}\frac{1}{\max(N_3, N)}. \tag{7.34}$$

这一结果可以解释在某些(如图 7.15 所示的)包含一量子点接触的体系中观察到的反常高的霍耳电阻. 按(7.30)式,一般地,$R_H = \frac{h}{2e^2}\frac{1}{M}$,决定于宽的 2DEG 区中的边缘通道数. 但当点接触处门电压增高,使 $N < M$,如 $N_3 \leqslant N$,则按(7.34)式,$R_H = \frac{h}{2e^2}\frac{1}{N}$,由通过点接触处的边缘通道数决定,数值反常地增高,这已为实验所证实[72].

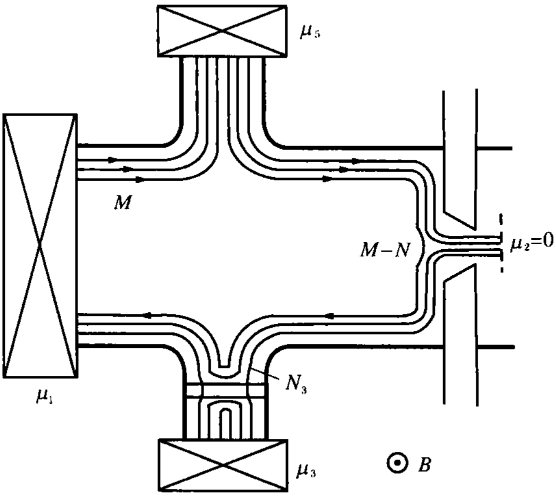


图 7.15 在包含一量子点接触及一无序电压电极的 2DEG 体系中边缘通道走向示意

7.4.4 量子点接触

在弱磁场下,如 7.2.3 小节所述,量子点接触可看成是一宽度无限小的点源或点接收器. 当磁场强到 2DEG 进入量子霍耳效应区时,在图 7.6 所示的电子聚焦谱

中，模间干涉导致的振荡特性消失，表明边缘通道间的耦合被抑制，过渡到绝热输运. 这时，对量子点接触区的静电势 $V(x,y)$ 要有具体的了解.

取 2DEG 中间部分的静电势为基准，在点接触区，$V(x,y)$ 的谷底要高于这一基准值，形成势垒. 假定发射和接收点接触的势垒高度分别为 E_i 及 E_c，由于仅当(7.21)式给出的导引中心能量 E_G 超过势垒高度的边缘通道才能通过点接触区，在没有通道间的散射时，发射点接触可发射 $N_i \approx (E_F - E_i)/\hbar\omega_c$ 个边缘通道到 2DEG，接收器能接收的通道数为 $N_c \approx (E_F - E_c)/\hbar\omega_c$. 这些都小于沿着 2DEG 的边界传播的边缘通道数，如 7.4.1 小节所述，是 2DEG 中被占据的 Landau 能级数，$M \approx E_F/\hbar\omega_c$. 这样，点接触成为边缘通道的选择发射或接收器，并导致霍耳电阻的反常.

具体地讨论一如图 7.16 所示的三端器件，用点接触作发射器 i 及接收器 c，d 是一宽的理想的漏(drain)电极. 接收器作为电压电极，无电流通过，因而 $I_c = 0$，同时有 $I_d = -I_i$. 用公式(5.78)式，可得

$$0 = (N_c - R_c)\mu_c - T_{i\to c}\mu_i, \tag{7.35a}$$

$$I_i = \frac{2e}{h}[(N_i - R_i)\mu_i - T_{c\to i}\mu_c]. \tag{7.35b}$$

这里，假定了适当的选取能量零点，使 $\mu_d = 0$. 由此得到 $V_c = \mu_c/e$ 与 I_i 之比为

$$\frac{V_c}{I_i} = \frac{2e^2}{h}\frac{T_{i\to c}}{G_i G_c - \delta}. \tag{7.36}$$

这里，$\delta \equiv (2e^2/h)^2 T_{i\to c} T_{c\to i}$. $G_i \equiv (2e^2/h)(N_i - R_i)$，$G_c \equiv (2e^2/h)(N_c - R_c)$ 分别为发射和接收点接触的电导.

对于图 7.16 中所示的磁场方向，$T_{c\to i} \approx 0$，(7.36)式中的 δ 可忽略. 进一步，假定两个点接触中的一个，其势垒比另一个的高得多，从而保证越过高势垒的电子被低势垒反射的概率可忽略，$T_{i\to c}$ 由越过高势垒的透射概率决定，即 $T_{i\to c} \approx \min(N_i - R_i, N_c - R_c)$. 这样，采用电子聚焦实验的样品几何测出的霍耳电导 $G_H \equiv I_i/V_c$，从(7.36)式可得

$$G_H \approx \max(G_i, G_c), \tag{7.37}$$

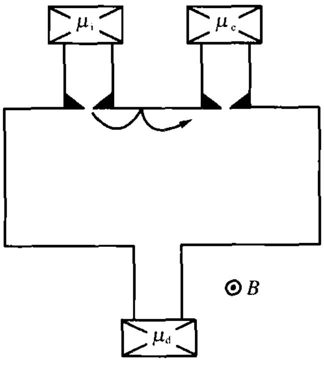


图 7.16　三端器件示意

即完全由点接触电极的特性来决定，与 2DEG 中体 Landau 能级的占据数无关. 图 7.17 给出一对图 7.16 结构的实际测量结果[88]. 实验是在 $T = 1.3$ K，$B = 3.8$ T 下做的，体 Landau 能级的占据数 $M = 2$. G_c 固定在 $2e^2/h$，改变发射点接触的门电压，使 G_i 发生变

化.从图7.17可见 G_H 总是和 G_c,G_i 中较高的一个相等.

在上述实验中,两个量子点接触间距离为1.5μm,实验结果证实在这个尺度内各边缘通道相互独立,输运是绝热的.由于每个边缘通道都填充到与它最后离开的电极相同的化学势,因此,在两个点接触电极之间,各边缘通道可有非平衡的占据.进一步的实验显示,这种非平衡占据可持续到数百μm的宏观尺度,表明对输运性质要用非局域的描述,要包括整个样品以及电极的性质,详见McEuen等人的文章[89].

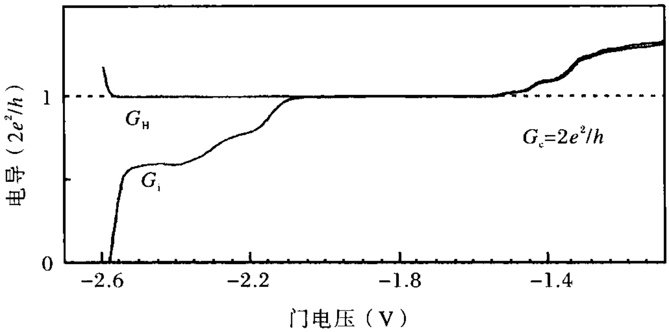


图7.17 G_c 固定,改变 G_i 时的测量结果[88]

总之,在本节中我们引进了边缘通道的概念,由此解释了整数量子霍耳效应.进一步在Landauer-Büttiker理论基础之上,讨论了由于不同边缘通道之间的不平衡导致的反常量子霍耳效应,并表明本质上这是一个非局域的效应.有关边缘态、边缘通道更深入的问题,以及在分数量子霍耳效应区的应用,已超出本书范围,读者可参阅文献[72]以及有关文章.

第 8 章　单电子现象

8.1　库仑阻塞效应

8.1.1　库仑阻塞(Coulomb blockade)

考虑一如图 8.1(a)所示的简单体系:两个金属(M)电极中间夹一薄绝缘层(I)形成的 MIM"结".从经典物理的角度,这是一个电容器,如与外电路相连,充电到 $Q=CV$(图 8.1(b)),其中 C 为结电容,V 是加在结上的电压,充电能为 $Q^2/2C$.结电极上的表面电荷 Q 来源于金属极板上导电电子相对于正电荷背景很小的位

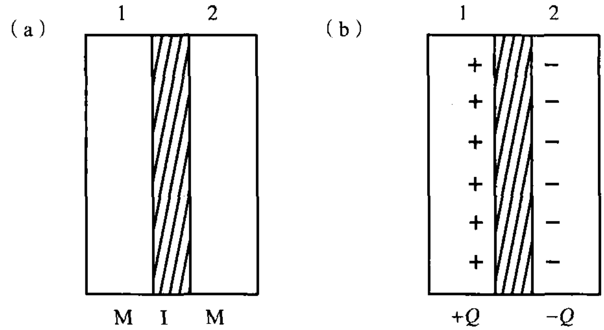


图 8.1

(a) 单个的金属(M)-绝缘体(I)-金属(M)结;(b) 充到电荷 Q 后的状态

移,可以连续变化,可以是单位电荷 e 乘上任意小的分数.实际上电子是量子力学客体,可以隧穿过中间的势垒,上述 MIM 结也称为隧道结.由于电子总是作为一个整体隧穿,与极板上电荷可连续变化不同,隧穿过程总是涉及整数倍 e 的分立电荷.当一个电子从图 8.1(a)中极板 1 隧穿到极板 2 时,极板 1 的电荷增加 e,结电

压改变，$\Delta V = e/C$，充电能为 $E_c = e^2/2C$.

对于普通尺度的结，单电子隧穿引起的体系能量改变，或结电压的改变是很小的，如结面积为(0.1×0.1) mm^2 时，结电压的改变 ΔV 约为 10^{-9} V，其效果完全被热涨落所掩盖(室温热涨落的量级为 $V_T = k_B T/e \approx 3\times10^{-2}$ V)，唯一可能的后果是由于电荷的分立性，在通过隧道结的电流中，产生散粒噪声(shot noise).

微加工技术的进步，使人们可能做出尺寸很小的隧道结，当尺寸小到(0.1×0.1) μm^2，绝缘层厚 1.0 nm 左右时，结电容 $C \approx 10^{-15}$ F，$e^2/2C \approx 1$ K，在较低的温度(如 mK 温度)下，单电子隧穿会因使体系能量改变过大而在一定范围内被禁止，这种现象称为隧穿过程的库仑阻塞.

库仑阻塞现象发生的第一个条件显然是热涨落的影响要小，即

$$E_c \equiv \frac{e^2}{2C} \gg k_B T. \tag{8.1}$$

相当于结要足够小，工作温度要足够低，从而对隧道结而言，充电能起主要作用.

第二个条件是量子力学的涨落要小. 如单电子隧穿过程的平均时间为 τ_T，形式上可写成 $\tau_T = R_T C$，R_T 为隧穿电阻，隧穿过程引起的能量涨落 $\Delta E \approx h/\tau_T$，量子力学涨落足够小，相当于 $E_c \gg h/R_T C$，或

$$R_T \gg R_Q \approx \frac{h}{e^2}. \tag{8.2}$$

h/e^2 的数值约为 26 kΩ.

早在 20 世纪 60 年代，在对金属颗粒膜输运现象的研究中已提出库仑阻塞的概念[90,91]. 由于当时尚无法对样品的微结构有很好的控制，研究工作难以深入. 现在人们已可制作质量很好的纳米尺度的隧道结，单电荷隧穿现象的研究有了长足的进步. 研究工作主要集中于两类体系，金属/氧化物绝缘层/金属体系，其中金属可处在正常态或超导态；以及具有分立能谱的半导体微结构体系. 后者在本章 8.3 节中讨论.

8.1.2 电流偏置的单结

考虑一如图 8.2 所示，偏置电流为 I 的单结. 结的特性由结电容 C 和隧穿电阻 R_T 两个参数描述. 结的状态由另外两个参数描述：结电极上的电荷 Q 和通过势垒隧穿的电子数 n. 电子隧穿导致体系静电能的改变

$$\Delta E^{\pm} = \frac{Q^2}{2C} - \frac{(Q \mp e)^2}{2C} = \pm\frac{e}{C}\left(Q \mp \frac{e}{2}\right). \tag{8.3}$$

e/C 前的 + 号对应于极板 1 减少电荷 e. $T = 0$ K 时，隧穿过程仅当 $\Delta E^{\pm} > 0$，即使

体系能量减小时才能发生，因而在

$$-\frac{1}{2}e < Q < \frac{1}{2}e \tag{8.4}$$

范围内，发生库仑阻塞.

当偏置电流 I 不为零且很小时，结上的电荷按 $\dot{Q} = I$ 的速率线性增加，超过阈值 $e/2$ 时，隧穿发生，使 Q 突然降到 $-e/2$(图 8.3)，新的循环开始. 结的端电压相应地呈锯齿形振荡，振幅为 $e/2C$. 这种单电子隧穿过程的重复频率为

$$f_{\mathrm{SET}} = \frac{\overline{I}}{e}. \tag{8.5}$$

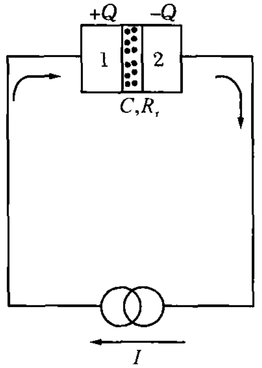


图8.2　带电流源的单结

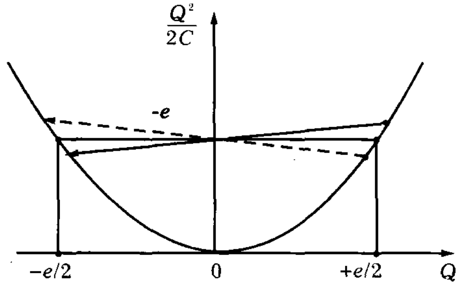


图 8.3　隧穿过程库仑阻塞示意
实线(虚线)所示过程使体系能量降低(升高)

其中，下标 SET 是 single electron tunneling 的缩写. 这里，在物理上重要的是，尽管隧穿过程本身是随机的，这时(在低温和很小的偏置电流下)相邻的隧穿事件却是关联的，有一定的时间间隔，这是静电能起主要作用产生的新的效应.

通过结的电流，还和外电路的阻抗有关. 当外电路的阻抗以及 R_{T} 远大于 R_Q 时，可用 Likharev 等发展的正统理论(Orthodox theory)讨论[3]. 微扰计算得到的隧穿率为

$$\Gamma(\Delta E, T) = \frac{1}{e^2 R_{\mathrm{T}}} \frac{\Delta E}{1 - \exp(-\Delta E/k_{\mathrm{B}}T)}, \tag{8.6}$$

ΔE 在这里是隧穿引起的静电能的变化，$|\Delta E| = E_{\mathrm{c}}$. (8.6)式可粗略理解为微扰计算中涉及的隧穿矩阵元和电子能态密度的影响反映在 R_{T} 的大小中，后面的因子来源于费米分布函数 $f(E)$的影响. 当载流子从一个极板隧穿到另一极板时，要考虑对能量为 E 的状态的占据概率 $f(E)$，同时还要考虑隧穿到达的另一极板上相应的状态为空态的概率 $[1 - f(E + \Delta E)]$，而

$$\int_{-x}^{x} \mathrm{d}Ef(E)[1-f(E+x)] = \frac{x}{1-\mathrm{e}^{-\beta x}}. \tag{8.7}$$

对于我们感兴趣的情形，$|\Delta E| \gg k_B T \equiv \beta^{-1}$，隧穿率

$$\Gamma_+ = \frac{1}{e^2 R_T}\Delta E, \qquad \Delta E > 0. \tag{8.8a}$$

$$\Gamma_- = \frac{1}{e^2 R_T}(-\Delta E)\exp(\Delta E/k_B T), \quad \Delta E < 0. \tag{8.8b}$$

+，-号分别对应于正电荷沿电流方向或反向的隧穿.

偏置电流为 I 时，结电压按速率 I/C 增加，隧穿发生时，突然下降 e/C. 在电流较大，$V(t)$ 总大于阈值 $e/2C$ 时，隧穿率按(8.8a)式为

$$\Gamma_+(V) = \frac{C}{2e^2 R_T}\left[V^2 - \left(V - \frac{e}{C}\right)^2\right]. \tag{8.9}$$

如平均电压记为 $\overline{V}$，在从 $\overline{V} - e/2C$ 到 $\overline{V} + e/2C$ 的一个周期内，发生一次隧穿，即

$$\int_{\overline{V}-e/2C}^{\overline{V}+e/2C} \frac{\mathrm{d}V}{I/C}\Gamma_+(V) = 1. \tag{8.10}$$

将(8.9)式代入(8.10)式，可得

$$\overline{V} = IR_T + \frac{e}{2C}. \tag{8.11}$$

这样，当电流较大时，伏安特性呈线性，但与通常欧姆定律给出的结果相比，在电压轴上平移了 $e/2C$（见图 8.4）. $I=0$ 时 I-V 曲线线性部分的截距 $V_G = e/2C$ 称为库仑隙(Coulomb gap). 偏置电流很小时，单电子隧穿振荡明显，$\overline{V}$ 低于阈值，仔细的计算给出 $I \propto \overline{V}^2$. 单结直流 I-V 曲线中与单电子隧穿振荡对应的一支称为导电支（conductive branch). 由于库仑阻塞，还有一绝缘（水平）支(insulating (horizontal) branch)，对应于 $I=0$，$|\overline{V}| < e/2C$.

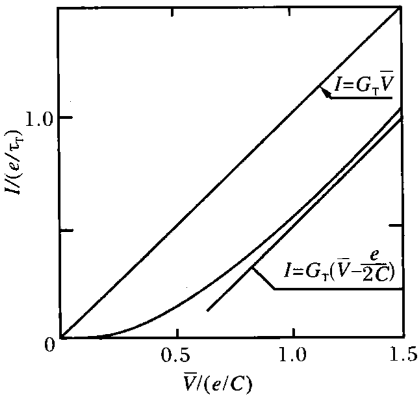


图 8.4　电流偏置单结的直流 I-V 特性[92]

图中 $G_T = 1/R_T$

对于单结系统，电容 C 除结本身的电容 C_J 外，还包括电极引线间的杂散电容 C_L，C_L 一般远大于 C_J（典型的有 $C_L = 10^4 C_J$），致使总电容 C 变得很大，从而相关隧穿被热涨落所掩盖，这是在单结系统中难以观察到单电子

隧穿振荡的原因.

8.1.3 Cooper 对隧穿,Bloch 振荡

考虑一孤立的超导结,没有外接引线,自然 $I=0$,其哈密顿量为

$$H_0 = \frac{Q^2}{2C} - E_J\cos\varphi. \tag{8.12}$$

其中,第一项是静电能,第二项是两超导电极间的耦合能,φ 是相应序参量的相位差.这一项是在结电压 V 作用下 Cooper 对发生隧穿的原因.(8.12)式中忽略了与准粒子自由度有关的部分,在$T=0$及 $I=0$ 的情况下,应该是合理的.

由于电荷 Q 和相差 φ 是一对量子力学共轭变量[93],在 φ 表象中,$Q/2e$ 写成 $i\partial/\partial\varphi$,(8.12)式改写为

$$H_0 = -4E_c\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - E_J\cos\varphi, \tag{8.13}$$

其中,$E_c = e^2/2C$.由于描述两超导极板间 Josephson 耦合的势能项具有 2π 的周期,相应的薛定谔方程的本征解应为 Bloch 波

$$\psi_{n,q}(\varphi + 2\pi) = e^{i2\pi q/2e}\psi_{n,q}(\varphi). \tag{8.14}$$

类比于周期晶格中 Bloch 态的准动量,q 称为准电荷.本征能量随 q 变化形成能带 $E_n(q)$,第一布里渊区在$(-e,e)$之间,$E_n(q)$的具体形式依赖于 E_c 和 E_J 的相对大小.在"近自由电子近似"的极限下,即 $E_J \ll E_c$,在扩展的布里渊区图式中

$$E_n(q) \approx \frac{q^2}{2C}, \tag{8.15}$$

近似有抛物线的形式.并在布里渊区边界$|q| = pe$,$p=\pm1,\pm2,\cdots$处有带隙,最低的两个带间能隙为 E_J(图 8.5).

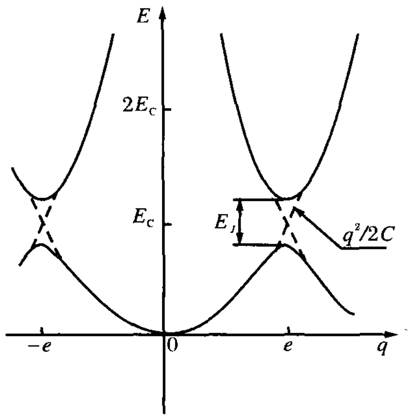


图 8.5 超导结在 $E_J < E_c$ 时的能带图示意

在外加小的偏置电流 I 的作用下,与正常金属结中的单电子隧穿类似,发生电荷为 $2e$ 的 Cooper 对隧穿.由于 $I = dq/dt$,在图 8.5中 q 随时间的变化与在外电场作用下晶体中电子的 Bloch 振荡类似,在超导结中 Cooper 对的相关隧穿也称为 Bloch 振荡,频率

$$f_{\text{Bloch}} = \bar{I}/2e. \tag{8.16}$$

外加电流较大时,也会发生不同带间的跃迁,与晶态固体类似,这种跃迁也称做Zener隧穿.

尽管此处讨论的 Cooper 对隧穿的 Bloch 振荡与单电子隧穿振荡类似，但单电子隧穿过程本质上是随机的，仅由于库仑相互作用而变得相关，库仑相互作用给本来是无序的系统带来了有序. 而 Cooper 对的隧穿本质上是非随机的，源于 Cooper 对组成的超导态的相干性. 库仑相互作用带来的是一种有序和另一种有序之间的竞争.

8.1.4 电压偏置的单结

在电流偏置情形，与单电子隧穿相联系的体系能量改变是结本身静电能的改变 E_c. 对于电压偏置情形，隧穿后，结上的电荷从 Q 改变为 $Q-e$，偏离外电压源附加在结上的电荷 $Q=CV$，体系处于非平衡状态. 为建立平衡，电压源要传输一个电子并使结重新充电到 Q，因而与隧穿过程相联系的体系能量改变是电压源所做的功 $\Delta E=eV$，体系的静电能没有变化. 按(8.8a)式

$$I = e\Gamma_{+} = \frac{V}{R_{\mathrm{T}}}. \tag{8.17}$$

直流 I-V 曲线没有反常，与欧姆定律给出的相同.

8.2 双结体系和简单的单电子器件

上节讨论了最简单的单结系统，为避免引线间杂散电容的影响，常采用如图 8.6 所示的双结结构. 双结引线间的杂散电容 C_L 可以远大于结电容 C_1 及 C_2，但对两结之间的“岛”而言，岛与周围环境间的电容为

$$C_{\Sigma} = C_1 + C_2, \tag{8.18}$$

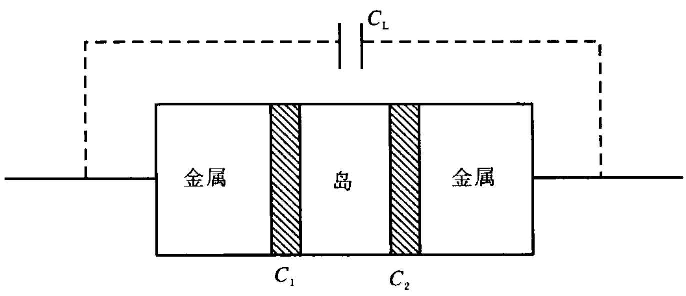


图 8.6 金属双结系统示意

并不受 C_L 大小的影响. 只要 C_1, C_2 足够小,通过任一结的单电子隧穿即可导致岛的静电能的明显改变. 对双结系统的讨论,同时也是了解更复杂的多结系统的基础.

8.2.1 电压偏置的双结系统

从外电路看,电容为 C_1 和 C_2 的两个结,相当于一个电容

$$C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}. \tag{8.19}$$

由于两个结上的电压降为 $V = Q_1/C_1 + Q_2/C_2$, Q_1, Q_2 分别是结 1 和结 2 正极板上的电荷,从外电路看,总电荷为

$$Q = CV = \frac{C_2 Q_1 + C_1 Q_2}{C_1 + C_2}. \tag{8.20}$$

与单结类似,Q 为连续变量. 中间岛上的电荷

$$ne = Q_1 - Q_2, \tag{8.21}$$

仅能通过电子隧穿进入或离开而改变. 电容器上的电荷,可用 Q_1 和 Q_2 描述,也可等价地用 Q 及 ne 描述. 相应的充电能为

$$\frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2} = \frac{Q^2}{2C} + \frac{(ne)^2}{2(C_1 + C_2)}. \tag{8.22}$$

与单结情形相比,充电能包括了岛上电荷的贡献.

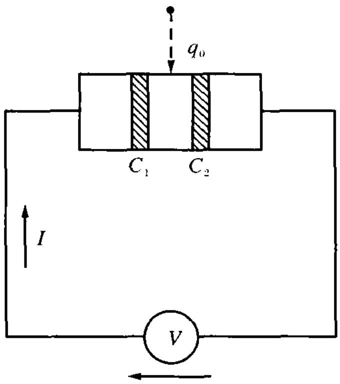


图 8.7　由双结构成的单电子三极管线路示意

为有效地控制岛上的电荷,通常采用单电子三极管线路(图 8.7),门电极的影响等效于向岛上注入电荷 q_0,岛上的净电荷写为

$$q = ne + q_0. \tag{8.23}$$

如有一正电荷从左向右经第一个结隧穿入岛,则 Q_1 改变为 $Q_1 - e$,偏离平衡状态. 平衡的恢复需靠电压源传递电荷而达到,从(8.20)式可知传递电荷量为

$$\frac{C_2}{C_\Sigma}[Q_1 - (Q_1 - e)] = \frac{C_2}{C_\Sigma}e, \tag{8.24}$$

其中 C_Σ,除 C_1 和 C_2 外,还要增加岛和门电极间的电容 C_g(详见 8.2.2 小节末).

这样,电子隧穿引起体系能量的改变包括两部分,岛中电荷改变导致的静电能改变,以及为恢复平静电源所做的功. 对于一个正电荷经结 1 隧穿入岛的情形,根据(8.23)式和

(8.24)式

$$\Delta E_1^+ = \frac{q^2}{2C_\Sigma} - \frac{(q+e)^2}{2C_\Sigma} + \frac{C_2}{C_\Sigma}eV$$

$$= \frac{e}{C_\Sigma}\left[-\frac{e}{2} - (ne + q_0) + C_2 V\right]. \tag{8.25}$$

类似地可计算一正电荷经结 1 隧穿出岛以及对结 2 的隧穿. 体系能量的改变总起来分别为[92]

$$\Delta E_1^\pm = \frac{e}{C_\Sigma}\left[-\frac{e}{2} \mp (ne + q_0) \pm C_2 V\right], \tag{8.26a}$$

$$\Delta E_2^\pm = \frac{e}{C_\Sigma}\left[-\frac{e}{2} \pm (ne + q_0) \pm C_1 V\right]. \tag{8.26b}$$

ΔE 的下标,分别表示是结 1 或结 2,上标 +, − 号,分别表示正电荷沿电流方向或反方向的隧穿. 由此可得到单电子隧穿双结体系的相图. 图 8.8 中的直线与不同 n 值的 $\Delta E_{1,2}^\pm = 0$ 对应,q_0 轴上的菱形区给出 n 取图示值时结的平衡态($\Delta E_1^\pm < 0, \Delta E_2^\pm < 0$),是隧穿的库仑阻塞区. 为相继穿过两个结,电子必须首先进入中间岛,从而使能量增加 $E_c = e^2/2C_\Sigma$,在偏置电压 V 低时,从能量的角度往往并不有利,从而在低温下被禁止.

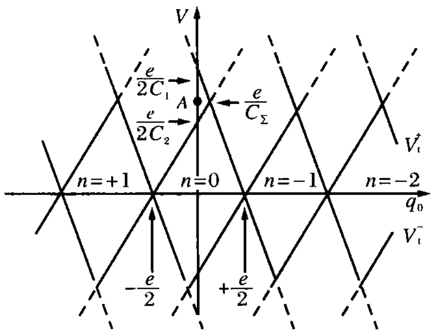


图 8.8 单电子隧穿双结体系的相图[92]

n 为岛中正电荷数

当外加电压超过库仑阻塞的阈值 $V_t^\pm$,如处在图 8.8 中的 A 点,对第 1 个结,V 已超过 $n=0$ 区的阈值,从能量上讲 $n=+1$ 有利,导致单位正电荷经结 1 隧穿入岛,但对第 2 个结而言,此时 $n=0$ 仍是稳定的,隧穿入岛的正电荷很快通过结 2 离开. 这样,通过不同结的隧穿事件,表现出很强的相互关联,但通过同一结的隧穿事件间的关联却很弱,这是和单结系统十分不同的.

由于中间岛的静电能对问题有重要影响,且隧穿引起的电荷改变,以单位电荷为单位,因此常称为库仑岛,单电子岛或单电子库仑岛等.

8.2.2 双结系统的 I-V 特性

为使问题简单,假定两个结有相同的电容,即 $C_1 = C_2 = C_J$,但第 2 个结的隧穿电阻 R_2 远比第 1 个结的 R_1 大. 这样,库仑岛总是通过结 1 隧穿处在正电荷数

n 最大的状态.从(8.25)式,对 $q_0=0$ 的情形

$$n_{\max} = \mathrm{Int}\left[\frac{C_J V}{e} - \frac{1}{2}\right]. \tag{8.27}$$

而总的电流则由从库仑岛通过结2的随机隧穿决定

$$I = e\Gamma_{+2}(V). \tag{8.28}$$

由(8.8a)式及(8.26b)得

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{eR_2}\Delta E_2^+ \\ &= \frac{1}{2R_2}\left[V + \frac{e}{C_J}\left(n_{\max} - \frac{1}{2}\right)\right]. \end{aligned} \tag{8.29}$$

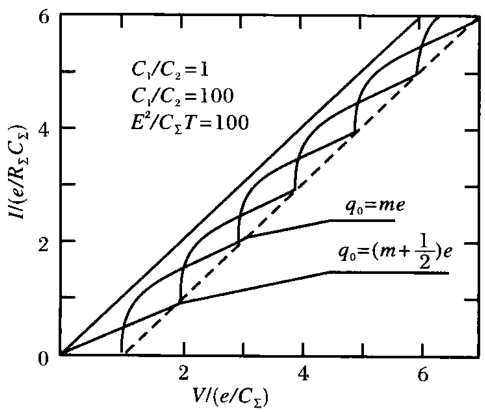


图8.9 两个结电导相差甚多时单电子隧穿三极管的直流 $I-V$ 曲线[92]

这样,每当偏置电压增加 $\Delta V = \frac{e}{C_J} = 2\frac{e}{C_\Sigma}$,按(8.27)式,岛中电荷数 $n_{\max}$增加1,总电流即跃增 $e/(2R_2C_J)$;随即电流随电压线性增加,微分电阻为 $2R_2$,如图8.9所示.这种跃阶式的 I-V 曲线,称为库仑台阶(Coulomb staircase).

向库仑岛注入的电荷 q_0 对直流 I-V 曲线有明显的影响,原因是增加了岛的背景能量 $q_0^2/2C_\Sigma$,从而改变了单电子隧穿事件引起的体系能量的变化(8.26)式,(8.29)式将改写为

$$I = \frac{1}{2R_2}\left[V + \frac{e}{C_J}\left(n_{\max} + \frac{q_0}{e} - \frac{1}{2}\right)\right]. \tag{8.30}$$

这样,在 $q_0=0$ 时,外加电压超过库仑隙 $e/2C_J = e/C_\Sigma$ 时才有电流通过.$q_0=e/2$ 时,在原点附近电流随电压线性增加.库仑岛电荷变化 $\Delta q_0/e$ 的整数部分所引起的变化,被 $n_{\max}$相应的改变所补偿,在直流 I-V 曲线上,这种变化是无法分辨的.q_0 变化引起的直流 I-V 曲线上振荡的相移为

$$\Delta\theta = \frac{2\pi}{e}\Delta q_0. \tag{8.31}$$

库仑岛上的电荷 q_0,通常是通过一小电容 C_g 由"栅"电压 V_g 加上去的,即 $q_0 = C_g V_g$.增加这小电容并不影响前面的讨论,只需将(8.18)式改为

$$C_\Sigma = C_1 + C_2 + C_g, \tag{8.32}$$

即可.

8.2.3　I-q_0 关系,电荷宇称效应

调节栅压 V_g,可改变注入到岛上的电荷 q_0,影响整个双结系统的导电性,如前述,原因是它可调节岛上电荷的最概然数(图 8.8).库仑岛的充电能

$$U = \frac{(ne + q_0)^2}{2C_\Sigma}. \tag{8.33}$$

图 8.10(a)给出 U 随 q_0 的变化,这是一组抛物线,每条与一固定的 n 值对应,相邻两条沿 q_0 轴相对位移 e.单电子隧穿导致 n 的变化,$n \to n \pm 1$,从图可见,总电荷 $|q| \leqslant e/2$时,充电能最低,即库仑岛的充电能以 e 为周期随 q_0 变化.相应地,出现周期为 e 的隧穿电流,电流的波峰与半整数 q_0/e 对应(图 8.10(b)).

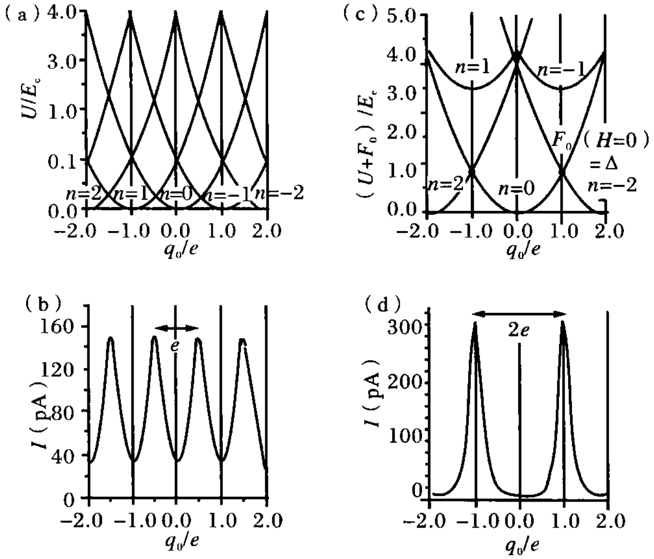


图 8.10　相对于不同的%值,库仑岛充电能及对结系统电流的变化

(a),(b) 对应于系统处于正常态情形;(c),(d) 对应于超导态情形[94]图中 $E_c = e^2/2C_\Sigma$

对于双结处在超导态的情形,尽管库仑岛中的电子数 N 可大到 10^9 左右[95],但当 N 固定时,岛的基态能量依赖于这一数的宇称,即 N 的奇偶性.由于配对电子

数只能是偶数，对于 N 为奇数的情况，总有一个电子处于非配对态，与 N 为偶数情况相比，基态能量要大超导能隙 Δ 的大小．库仑岛的能量可写成

$$U + P_n F_0 = \frac{(ne + q_0)^2}{2C_\Sigma} + P_n F_0, \tag{8.34}$$

$$P_n = \begin{cases} 0, & n \text{ 为偶数}, \\ 1, & n \text{ 为奇数}, \end{cases}$$

$$F_0 = \Delta, \text{当 } T = 0,\ B = 0.$$

其中，B 为外磁场强度．

图 8.10(c)给出 $U+F_0$ 随 q_0 的变化，n 为奇数的态能量高于 n 为偶数的态．$U+F_0$ 随 q_0 的变化周期改变为 $2e$，同样 I-q_0 也有周期为 $2e$ 的变化，波峰在 q_0/e 为奇整数上(图 8.10(d))．这已为实验所证实[94,96]．实验是在 Al-Al_2O_3-Al 双结系统中进行的，I-q_0 以 $2e$ 为周期的变化在 $T<300$ mK 的低温下观察到[96]．

从图 8.10 可见，门电极上 $e/2$ 电荷的改变，可导致大到约 10^9 电子・秒$^{-1}$的电流通过双结系统，具有很高的电荷灵敏度．对于超导双结系统，由于电荷宇称效应，光子辅助隧穿对电荷迁移有重要影响，有可能做成非常灵敏的微波探测器，单电子晶体管也有可能用于信息储存，使储存量得到大幅度的增加[94]．

8.2.4 旋转门器件和单电子泵

对于双结电路中的库仑岛，当温度低到 $k_B T$ 远小于岛上增加一个电子的充电能 $e^2/2C_\Sigma$ 时，岛上电荷数 n 取整个体系静电能最低的平衡值，是量子化的．这种“宏观”的电荷量子化，是在单电子水平上控制电荷传输的基础，但前述简单的双结电路难以做到这一点．当图 8.7 中的偏置电压 $V \neq 0$ 时，可有直流电流通过，但如 8.2.1 小节中所述，电子对第 1 个结的隧穿本质上是随机的，只能在总体上(单位时间隧穿的平均电子数)，无法在单个事件上进行控制．对于 $V=0$ 情形，只有一个控制信号，栅压 V_g 或岛的外加电荷 q_0，V_g 或 q_0 的改变导致岛平衡电荷数 n 的改变(图 8.8)，但这一过程是可逆的，当控制信号回复到初始值时，所发生的电子传输过程亦被取消．因此，单电子传输器件应该或者是不可逆的，或者至少有两个控制电压．相应的最简单的器件分别是旋转门(turnstile)器件和单电子泵(single electron pump)．

图 8.11(a)给出一旋转门器件的示意．在中间库仑岛的两边，各有两个隧道结，栅电容通常选为 $C/2$．图 8.11(b)在(V，V_g)平面上给出库仑岛中 n 取不同值时的稳定区域．与库仑岛两边各有一个结的相图(图 8.8)的主要区别是，此时这些

方块形的稳定区相互交叠(图中斜线区),在交叠区,n 不相同的两种位形都是稳定的.图 8.11(b)中标有箭头的线还给出了在一个循环中传递一个电子的例子.如果从$n=0$处出发,增加 V_g,$n=0$ 的状态一直要维持到 $n=0$ 区的边界(用实线表示)与图 8.8 类似,负斜率的边界表示通过右边结的隧穿,因此,V_g 再增加时,电子通过与偏压源负端相连结的右边结进入中间库仑岛,n 从 0 变到 -1. V_g 减小时,$n=-1$的状态一直维持到正斜率的区边界(用虚线表示),V_g 再减小,电子通过和偏压源正端相接的左边结隧穿出.电子的隧穿由 V_g 控制,隧穿的方向由偏置电压的极性决定.过程是不可逆的,控制信号还原时,完成了一个电子从右到左(或一个正电荷从左到右)的传输,如 V_g 变化的频率为 f,则有

$$I = ef. \tag{8.35}$$

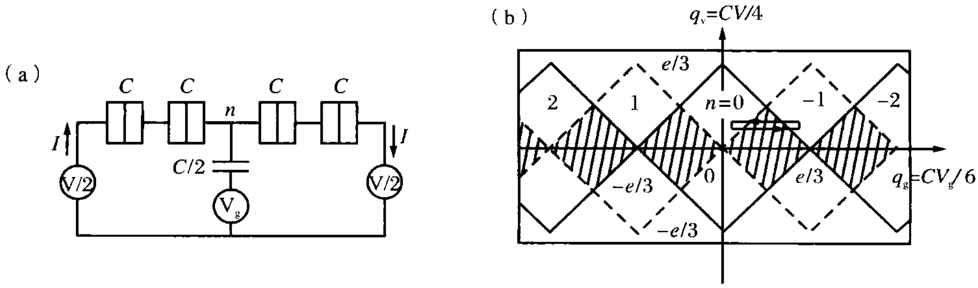


图 8.11

(a) 单电子旋转门器件示意;(b) (V,V_g)平面上 n 取不同值时的稳定区域[97]

单电子泵由两个单电子岛通过一隧道结相连而成,如图 8.12 所示.电子的隧穿通过两个栅电路由 U_1,U_2 的改变来控制.栅电容 C_1,C_2 通常远比结电容 C,C' 和 C''小. V 是恒定的偏置电压.单电子泵的工作程序是,首先在控制门上加适当的、远小于库仑隙的直流电压,选定工作点,然后在两个控制门上加同频率但相位相差 $\pi/2$ 的周期信号,使每一循环有一个电子从右到左传输.

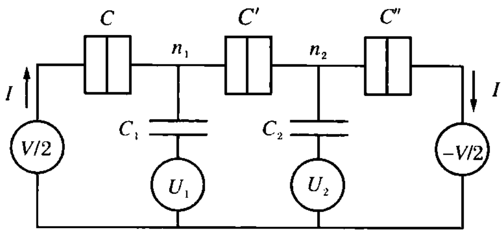


图 8.12　单电子泵电路示意

有关旋转门器件和单电子泵原理,实验以及可靠性方面仔细的讨论,如热涨落、量子涨落、P 个电子通过 P 个结的共同隧穿(co-tunneling)的影响等,可参阅 Esteve 的文章[97].

8.3 半导体微结构体系中的库仑阻塞

半导体量子点通常是对如 7.1 节所述的硅反型层或 GaAs/AlGaAs 异质结结构 2DEG 加以限制而实现的.

量子点中典型的电子数 $N \approx 100$ 个电子,平均能级间隔 $\Delta E \approx 0.2$ meV,温度低于几 K 时,ΔE 超过热能 $k_B T$,通过量子点的输运靠共振隧穿,栅电压或费米能改变时也会导致电导的振荡. 当 ΔE 和量子点的充电能 e^2/C 可比时,会发生共振隧穿和库仑阻塞的相互作用. 通常 e^2/C 约为 1 meV,正是这种情况.

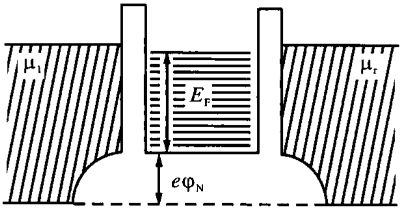


图 8.13 量子点的能量示意图[98]

图 8.13 是有 N 个电子的量子点的能量示意图. φ_N 是 N 个电子在点中时的静电势,E_N 是点中第 N 个电子的能级. 左右两个电子库的化学势分别为 μ_l 和 μ_r,与量子点间以隧穿势垒相隔.

量子点的基态能量可写为

$$U(N) = \sum_{P=1}^{N} E_P + \frac{(-eN + q_0)^2}{2C}, \tag{8.36}$$

其中,E_P 是点中第 P 个电子相对于导带底的单粒子能量. 公式右边第二项是静电能,$q_0 = C_g V_g$ 是通过门电压 V_g 外加到量子点上的电荷,C 是点对地的总电容,是点和两电子库之间,以及点和各控制门电极间电容的总和. 将第 N 个电子加到点上所需的最小能量定义为点的电化学势

$$\begin{aligned} \mu_d(N) &= U(N) - U(N-1) \\ &= E_N + \frac{\left(N - \frac{1}{2}\right)e^2}{C} - e\frac{C_g}{C}V_g. \end{aligned} \tag{8.37}$$

$\mu_d(N)$ 也可写成化学势 $\mu_{ch}(N) = E_N$ 与静电势 $e\varphi_N$ 之和,由此可了解图 8.13 中 e

φ_N 的含义. 电子数改变1时,电化学势之差为

$$\mu_d(N+1)-\mu_d(N)=E_{N+1}-E_N+\frac{e^2}{C}. \tag{8.38}$$

除通常由于能级间隔的存在导致能量的增加外,还导致充电能的增加. 当 $\Delta E=E_{N+1}-E_N\gg e^2/C$ 时,充电能不重要,起作用的是共振隧穿. 这里讨论的是 $\Delta E\ll e^2/C$,充电能重要的相反情形.

在外加偏置电压 V 作用下,如图 8.14 所示,μ_l 和 μ_r 不再处于同一水平,$\mu_l-\mu_r=eV$. 图 8.14(a)相应于库仑阻塞情形. 此时 $\mu_d(N)<\mu_r<\mu_l<\mu_d(N+1)$,第 $N+1$ 个电子不能隧穿到点中,因为 $\mu_d(N+1)$ 比电子库中的化学势高. 图 8.14(b)是单电子隧穿情形,这时 $\mu_r<\mu_d(N+1)<\mu_l$,电子可从左边电子库隧穿到点中,点的电化学势增加,主要是静电能的增加 $e\varphi_{N+1}-e\varphi_N=e^2/C$. 由于 $\mu_d(N+1)>\mu_r$,电子再隧穿出点到右边的电子库中,点电化学势下降. 回复到 $\mu_d(N)$,另一电子从左边电子库隧穿入,上述过程重复循环,通过量子点的电流即由这种相继的单电子充放电过程构成.

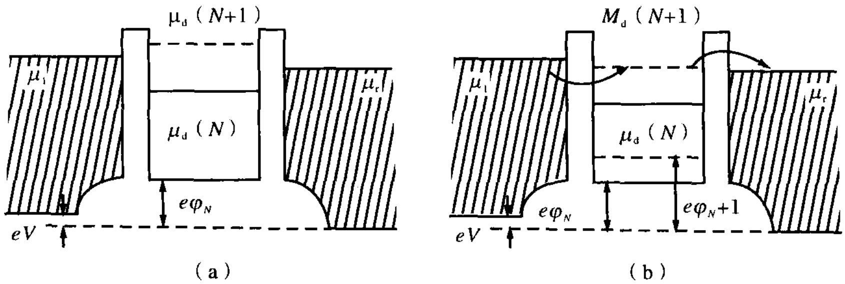


图 8.14

(a) 库仑阻塞情形;(b) 单电子隧穿情形[98]

由于 $\mu_d(N)$ 比例于门电压 V_g 变化(8.37 式),V_g 改变时,量子点的状态将在库仑阻塞和单电子隧穿间变化,导致电导在零和非零间振荡,通常称为库仑阻塞振荡,或简称库仑振荡. 如图 8.15(a)所示,在库仑阻塞区,量子点电导取极小值,此时点中的电子数是固定的. 在电导极大处,电子数改变 1. 振荡周期 ΔV_g 由 $\mu_d(N,V_g)=\mu_d(N+1,V_g+\Delta V_g)$ 决定,由(8.37)式得

$$\Delta V_g=\frac{C}{C_g}\left(\frac{E_{N+1}-E_N}{e}\right)+\frac{e}{C_g}. \tag{8.39}$$

对 $E_{N+1}-E_N\ll e^2/C$ 情形,有 $\Delta V_g=e/C_g$.

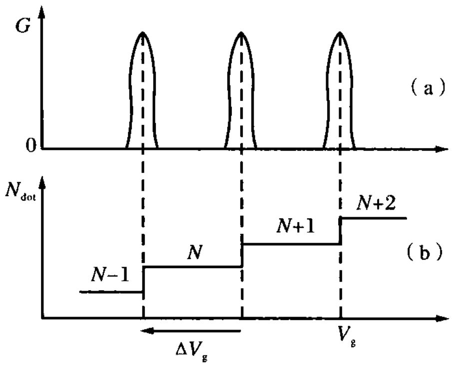


图 8.15　电导(a)和量子点中电子数(b)随门电压 V_g 的变化[98]

图 8.16 是在 10 mK 温度下，在 GaAs/AlGaAs 量子点中测到的库仑振荡的结果[98]. 这里改变的是数个门电压之一，文献[98]中称为中心门的电压 V_c，从实验结果可得周期 $\Delta V_c = 8.3$ meV，由此可推出点和中心门之间的电容 $C_c = e/\Delta V_c = 0.19\times10^{-16}$F. 这与从材料的介电常数及点的几何估算出的一致，证实观察到的振荡为单电子效应.

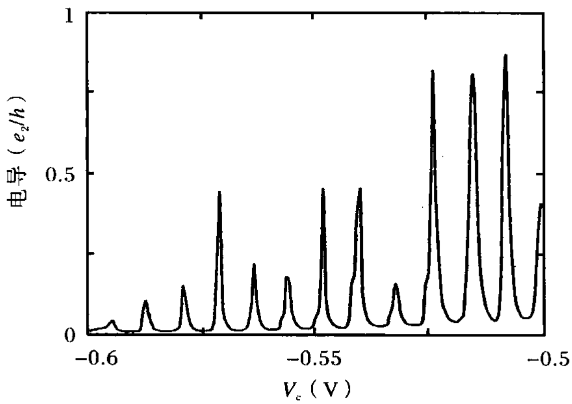


图 8.16　量子点电导随一个门电压 V_c 变化的实验结果[98]

图 8.14(a)中的库仑阻塞状态，也可通过加大左右两电子库间的偏置电压而消除，当 μ_l 和 μ_r 之间有量子点的许可能态时，单电子通道打开. 对于左右隧穿势垒

十分不对称的量子点，外加电压主要降在一个势垒上. 这时，一个电子库的化学势与点中电荷态的相对位置固定，另一电子库的化学势随偏压改变. I-V 曲线上会出现明显的台阶，与金属系统类似，同样称为库仑台阶. 电流台阶 ΔI 出现的间隔为 $\Delta V = e/C$. 两边势垒对称的量子点，偏置电压 V 改变时，μ_l 和 μ_r 均相对于点中电荷态移动，一个向上，一个向下，使电流台阶变得模糊.

量子点旋转门器件，由两个相对相移 π 的射频信号控制量子点和电子库之间两隧穿势垒高低的方式实现，操作原理如图 8.17 所示[99]. 图 8.17(a)给出势垒在其平衡位置，即与未加射频信号时相同的位置的情形. 外加偏置电压 V 导致 μ_l 和 μ_r 高低的不同. 由于点中第 $N+1$ 个电子的能态在 μ_l 和 μ_r 之间，电子有可能从左

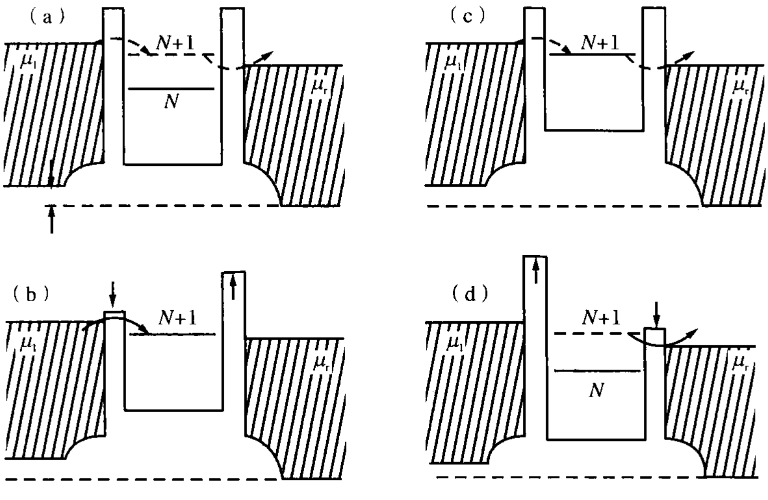


图 8.17 量子点旋转门器件工作原理示意

(a)到(d)给出射频信号变化一周，相应的四个阶段[99]

边电子库隧穿入点，并接着从右边隧穿出点. 对于旋转门器件，这类隧穿事件(用虚线箭头表示)产生漏电流，是人们所不希望的，可通过加大隧穿电阻来抑制. 在开始的 1/4 射频周期(图 8.17(b))，左边势垒降到最低，电子从左边隧穿入点，同时，右边势垒增高，使电子向右隧穿出点的概率降到几乎为零. 半周期时(图 8.17(c))，势垒回复到平衡位置，和图 8.17(a)相比，点中多了一个电子，虚线箭头仍表示可能的漏电流. 图 8.17(d)给出 3/4 周期情形，此时右边势垒高度降到最低，第 $N+1$ 个电子向右隧穿出点. 如实线箭头标示的隧穿事件发生的概率为 1，虚线箭头事件的概率为零，则从图 8.17(a)到图 8.7(d)，每一循环将精确地传递一个电子. 电流将

随控制频率 f 按 $I=ef$ 变化. 如加大偏置电压，使量子点在 μ_l 和 μ_r 之间的电荷态数加大到 n，则每一射频循环，有 n 个电子通过量子点，$I=nef$. 这样，偏置电压每增加 e/C 时，电流跳跃 $\Delta I=ef$，也出现台阶，但台阶高度由外加频率 f 决定. 旋转门器件的平均电导为

$$\langle G\rangle=\frac{ef}{e/C}=fC. \tag{8.40}$$

图 8.18 给出一量子点旋转门器件 I-V 曲线典型的测量结果[99]. 控制势垒高低的射频信号频率为 $f=10$ MHz，相应的 $ef=1.6$ pA，量子化电流值 nef 在图中用水平虚线给出. 不同的 I-V 曲线与不同的门偏置电压对应，为清楚起见，相互错

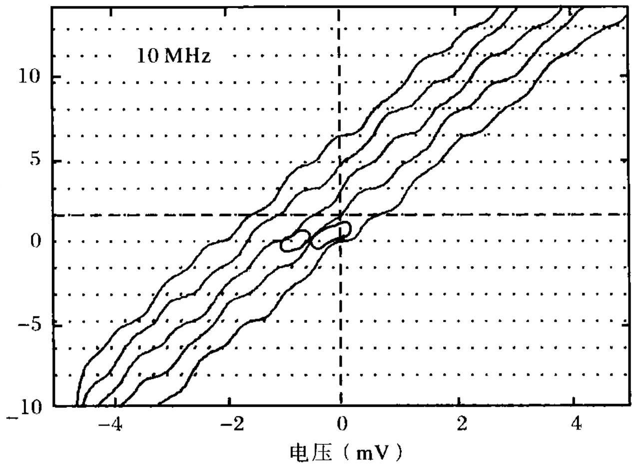


图 8.18　量子点旋转门器件 I-V 曲线的一个实测结果[99]

开了整数倍的 ef，从图看，I-V 曲线上的平台正好落在整数倍的 ef 上. 在这一实验中，电流量子化台阶的精度已达到 1%，进一步提高精度的关键在于减小漏电流，这是有可能做到的. 但 $ef=1.6$ pA，对实际应用而言，目前还太小.

单电子现象、库仑阻塞效应的研究，由于单电子器件潜在的应用前景，目前深受重视. 本章仅讲述了最基本的物理部分，进一步可阅读文献[92]，任德铭[100]对其中的正统理论有很好的讲述. Grabert 和 Devoret 主编的书[101]对各个方面均有很好的评述.

参 考 文 献

[1] P. W. Anderson. Phys. Rev., 109(1958), 1492.
[2] N. F. Mott. Phil. Mag., 13(1966)989; Adv. Phys., 16(1967), 49.
[3] O. Madelung. Introduction to Solid-State Theory. Springer-Verlag, 1978.
[4] A. F. Ioffe and A. R. Regel. Prog. Semicond., 4(1960), 237.
[5] N. F. Mott. in Electronics and Structural Properties of Amorphous Semiconductors. edited by P. G. Le Comber and J. Mort, Academic Press, 1973.
[6] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan. Rev. Mod. Phys., 57 (1985), 287.
[7] N. F. Mott and W. D. Twose. Adv. Phys., 10(1961), 107.
[8] N. F. Mott and E. A. Davis. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press, 1979.
[9] D. C. Licciardello and D. J. Thouless. J. Phys. C: Solid State Phys., 8(1975), 4157.
[10] D. J. Thouless. Phys. Reports, 13(1974), 93.
[11] E. Abrahams *et al*. Phys. Rev. Lett., 42(1979), 673.
[12] P. W. Anderson *et al*. Phys. Rev. Lett. 43(1979), 718.
[13] L. P. Gorkov *et al*. JETP Lett., 30(1979), 228.
[14] G. Bergmann. Phys. Rep., 107(1984), 1.
[15] A. I. Larkin and D. E. Khmel'nitskii. Sov. Phys. Usp., 25(1982), 185; D. E. Khmel'nitskii. Physica 126B(1984), 235.
[16] 王世光在阎守胜，甘子钊主编《介观物理》中的文章，北京大学出版社，1995.
[17] Q. Niu. Lecture Notes, 1996.
[18] R. P. Feynman and A. R. Hibbs. Quantum Mechanics and Path Integrals. McGraw-Hill, 1965.
[19] G. Bergmann. Solid State Commun., 42(1982), 815.
[20] G. H. Li *et al*. Chinese Phys. Lett., 11(1994), 701.
[21] H. Beckmann *et al*. Phys. Rev., B54(1996), 368.
[22] G. H. Li *et al*. Chinese Phys. Lett., 12(1995), 621.
[23] G. H. Li *et al*. Czech. J. Phys., 46(1996), S5, 2485.
[24] A. L. Efros and M. Pollak, ed. Electron-Electron Interractions in Disordered Systems. North-Holland, 1985.
[25] 郑厚植. 物理学进展，12(1992)，249.
[26] 田光善. 在文献[16]中的文章.
[27] M. Büttiker. Phys. Rev. Lett., 57(1986), 1761.
[28] R. Landauer. IBM J. Res. Dev., 1(1957), 223. 32(1988), 306.

[29] Y. Imry, In "Directions in Condensed Matter Physics", ed by G. Grinstein and G. Mazenko. World Scientific, 1986.
[30] Yu. V. Sharvin. Sov. Phys. JETP, 21(1965), 655.
[31] Y. Aharonov and D. Bohm. Phys. Rev., 115(1959), 485.
[32] R. G. Chambers. Phys. Rev. Lett., 5(1960), 3.
[33] G. Möllensdedt *et al*. Proceedings of the 10th Inter. Congress on Electron Microscopy. Hamburg, P434, 1982.
[34] A. Tonomura *et al*. Phys. Rev. Lett., 48(1982), 1443;56(1986),792.
[35] B. L. Altshuler *et al*. JETP Lett., 33(1981), 94.
[36] D. Yu. Sharvin and Yu. V. Sharvin. JETP Lett., 34(1981), 272.
[37] B. L. Altshuler *et al*. JETP Lett., 35(1982), 588.
[38] C. P. Umbach *et al*. Phys. Rev., B30(1984), 4048.
[39] A. D. Stone. Phys. Rev. Lett., 54(1985), 2692.
[40] R. A. Webb *et al*. Phys. Rev. Lett., 54(1985), 2696.
[41] C. P. Umbach *et al*. Phys. Rev. Lett., 56(1986),386.
[42] A. G. Aronov and Yu. V. Sharvin. Rev. Mod. Phys., 59(1987),755.
[43] S. Washburn and R. A. Webb. Adv. in Phys., 35(1986), 375.
[44] C. W. J. Beenakker and H. van Houten. Solid State Physics, 44(1991),1.
[45] Y. Aharonov and A. Casher. Phys. Rev. Lett., 53(1984), 319.
[46] A. Cimmino *et al*. Phys. Rev. Lett., 63(1989), 380.
[47] M. Wilkens. Phys. Rev. Lett., 72(1994), 5.
[48] H. Q. Wei *et al*. Phys. Rev. Lett., 75(1995),2071.
[49] W. J. Skocpol *et al*. Phys. Rev. Lett., 56(1986), 2865.
[50] P. A. Lee and D. S. Fisher. Phys. Rev. Lett., 47(1981), 882.
[51] A. B. Fowler *et al*. Phys. Rev. Lett., 48(1982),196.
[52] R. A. Webb *et al*. Phys. Rev., B37(1988), 8455.
[53] P. A. Lee. Physica, 140A (1986), 169.
[54] P. A. Lee and A. D. Stone. Phys. Rev. Lett., 55(1985), 1622.
[55] S. Feng *et al*. Phys. Rev. Lett., 56(1986), 1960.
[56] 林宗涵在阎守胜,甘子钊主编的《介观物理》中的文章,北京大学出版社,1995.
[57] 郑厚植. 物理学进展,12(1992), 249.
[58] R. A. Webb and S. Washburn. Phys. Today, Dec., 1988, 46.
[59] M. Büttiker. Phys. Rev. Lett., 57(1986), 1761.
[60] A. Benoit *et al*. Phys. Rev. Lett., 58(1987), 2343.
[61] S. Hershfield and V. Ambegaokar. Phys. Rev., B38(1988),7909.
[62] C. L. Kane *et al*. Phys. Rev., B38(1988),2995.

[63] C. P. Umbach *et al*. Appl. Phys. Lett., 50(1987), 1289.
[64] M. Büttiker *et al*. Phys. Lett., 96A(1983), 365.
[65] 朱建新,汪子丹.物理学进展,16(1996), 203.
[66] N. Byers and C. N. Yang. Phys. Rev. Lett., 7(1961), 46.
[67] H. F. Cheung *et al*. Phys. Rev., B37(1988), 6050.
[68] L. P. Lévy *et al*. Phys. Rev. Lett., 64(1990), 2074.
[69] D. Mailly *et al*. Phys. Rev. Lett., 70(1993), 2020.
[70] V. Ambegaokar and U. Ecke. Phys. Rev. Lett., 65(1990), 381.
[71] A. Schmidt. Phys. Rev. Lett., 66(1991), 80.
[72] C. W. J. Beenakker and H. van Houten. Solid State Physics, 44(1991), 1.
[73] H. Z. Zheng *et al*. Phys. Rev., B34(1986), 5635.
[74] T. J. Thornton *et al*. Phys. Rev. Lett., 56(1986), 1198.
[75] H. van Houten *et al*. Phys. Rev., B39(1989), 8556.
[76] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Quantum Mechanics, Pergamon, 1977.
[77] B. J. van Wees *et al*. Phys. Rev. Lett., 60(1988), 848.
[78] D. A. Wharam *et al*. J. Phys., C21(1988), L209.
[79] E. G. Haanappel and D. van der Marel, Phys. Rev., B39 (1989), 5484; B39 (1989), 7811.
[80] H. van Houten *et al*. Phys. Rev., B37(1988), 8534.
[81] L. W. Molenkamp *et al*. Phys. Rev., B41(1990), 1274.
[82] D. A. Wharam *et al*. J. Phys., C21(1988), L887.
[83] C. W. J. Beenakker *et al*. Europhys. Lett., 7(1988), 359.
[84] C. J. B. Ford *et al*. Phys. Rev. Lett., 62(1989), 2724.
[85] G. Timp *et al*. in "Nanostructure Physics and Fabrication", eds. M. Reed and W. P. Kirk. Academic Press, 1989.
[86] G. Timp *et al*. Phys. Rev. Lett., 59(1987), 732.
[87] B. I. Halperin. Phys. Rev., B25(1982), 2185.
[88] B. J. van Wees *et al*. Phys. Rev. Lett., 62(1989), 1181.
[89] P. L. McEuen *et al*. Phys. Rev. Lett., 64(1990), 2062.
[90] C. A. Neugebauer and M. B. Webb. J. Appl. Phys., 33(1962), 74.
[91] H. R. Zeller and I. Giaever. Phys. Rev., 181(1969), 789.
[92] D. V. Averin and K. K. Likharev. in "Mesoscopic Phenomena in Solids". ed. by B. L. Altshuler, P. A. Lee and R. A. Webb. North-Holland, 1991.
[93] A. O. Calderia and A. J. Leggett. Physica, 121A(1983), 587.
[94] 卢嘉 and M. Tinkham. 物理,12(1998), 137.
[95] D. V. Averin and Yu. Nazarov. Phys. Rev. Lett., 69(1992), 1993.

[96] M. T. Tuominen *et al*. Phys. Rev. Lett., 69(1992),1997.
[97] D. Esteve, in "Single Charge Tunneling", ed. by H. Grabert and M. H. Devoret. Plenum Press, 1992.
[98] L. P. Kouwenhoven *et al*. Z. Physik, B85(1991), 367.
[99] L. P. Kouwenhoven *et al*. Phys. Rev. Lett., 67(1991), 1626.
[100] 任德铭在阎守胜,甘子钊主编《介观物理》中的文章,北京大学出版社,1995.
[101] "Single Charge Tunneling", ed. H. Grabert and M. Devoret. Plenum Press, 1992.

第 3 篇　低温下固体的性质

第 9 章　自旋玻璃

什么是自旋玻璃？从字面上看是自旋组成的“玻璃”，一种取向无序的自旋系统．这里“玻璃”二字，在某种意义上讲是“无序体系”的代名词．自旋玻璃的研究对象，是一些含大量局域磁矩的金属或合金．在这类磁系统中，磁矩之间存在着铁磁相互作用与反铁磁相互作用的竞争．随着温度的降低，整个磁矩系统的取向状态经历一个较为复杂的过程，最终冻结为自旋玻璃态．从时间坐标上看，每个磁矩冻结在固定的方向而失去转动的自由度；从空间坐标上看，各个磁矩的冻结方向是无序的．这种自旋玻璃状态不同于长程序的铁磁或反铁磁态，然而它却表现出类似长程序磁状态所具有的合作行为．由于自旋玻璃是自然界中许许多多复杂体系的代表，搞清楚自旋玻璃的特性和规律对认识其他复杂体系有触类旁通之功效．

9.1　金属中的局域磁矩

9.1.1　孤立原子的磁矩

原子（或离子）中包含着若干电子，原子核周围的电子所处的状态决定了原子的磁性．一般说来，满壳层电子的总角动量和总磁矩都等于零，因而原子的磁性主要取决于比较靠外而不满的电子壳层．以铁族过渡元素的 d 电子层为例，$3d$ 电子具有 5 个轨道，每个轨道又可填充正、反自旋的 2 个电子，因而 $3d$ 电子最多 10 个．当若干个电子在 $3d$ 壳层的 10 个状态中相继填充时，必须满足能量最低和泡利不相容原理．洪德（F. Hund）根据光谱实验总结出三条定则：

（1）在满足泡利原理的条件下，电子总自旋角动量 S 取最大值；

（2）S 取最大值的各状态中，电子总轨道角动量 L 取最大值；

(3) 如果壳层中电子数不到半满,则总角动量 $J=|L-S|$,如果超过半满,则 $J=|L+S|$.

根据洪德定则,不难确定含有一定数目 $3d$ 电子的原子(或离子)在 10 个 $3d$ 态中填充的情况,并算出孤立原子(或离子)的基态磁矩.

9.1.2 金属中的"磁性杂质"

金属或合金中掺入具有不满壳层的原子是否一定呈现磁性?答案是否定的.即使在有的情况呈现磁性,其磁矩大小也不一定能用洪德定则来确定.让我们看以下几个实验事实:

Fe 或 Mn 原子固溶在 Au,Cu 中为磁性杂质,而固溶在 Al 中则为非磁性杂质;

LaCe 合金中的稀土原子 Ce 在常压下为磁性杂质,但在高压下却失去了磁性;

在 CuNi 合金中若 Ni 的成分少于 25%则 Ni 原子不具有磁性.统计地看,此合金中 Ni 原子的周围 12 个近邻中只有 1~3 个是 Ni,其余为 Cu 原子.当 Ni 周围有更多 Ni 近邻时,这个 Ni 原子才有磁性;

…………

凡此种种,说明一个重要的问题,即离开一定的条件,我们很难判断杂质的磁性.再者,"磁性"或者"非磁性"在一定的条件下还可以互相转化.

9.1.3 准束缚态

当过渡元素的原子处于孤立状态时,外层 $3d$ 电子束缚在原子核周围,核对电子的吸引造成一个势阱,把电子波函数限制在势阱范围内,此时 d 电子处于束缚态.若把过渡元素原子作为杂质掺入某一金属基体时,$3d$ 电子有一定的几率隧道穿透出势垒,进入金属自由电子(s 电子)的能态中,这就是 s-d 电子杂化.杂化后的 $3d$ 电子态不是真正的束缚态,它保留一定的局域性,但电子也有进入 s 态变为巡游电子的几率.这样,在杂质处 $3d$ 电子态称为准束缚态(virtual bound state,简写为 VBS),见图 9.1.

杂质的局域 d 电子(或 f 电子)与金属基体巡游的 s 电子杂化的程度与前者的势垒高度及后者电子态密度有关.$3d$ 电子的势垒较低,故 s-d 杂化较强,而稀土元素的 $4f$ 电子势垒较高,它和 s 电子的杂化很弱.所以往往认为 $4f$ 电子与孤立原子中的 $4f$ 电子行为相近,它的局域磁矩基本上可用洪德定则确定.

准束缚态虽然局域在杂质原子附近,它对金属总的电子态密度有一定贡献.J. Friedel最早用散射理论计算了 VBS 的态密度(见图 9.2)

$$\rho_d(E) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Delta}{(E - E_d)^2 + \Delta^2}.$$

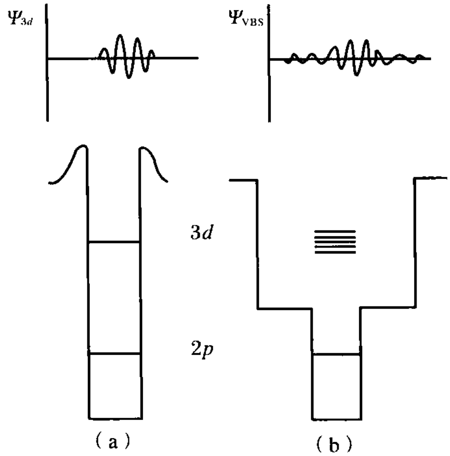


图 9.1

(a) 正离子核的库仑势场近似地看做方势阱，3d 态和 2p 态均为局域的束缚态；(b) 在金属中，杂质的 3d 能级与导带杂化，形成准束缚态(VBS)，2p 态仍为束缚态

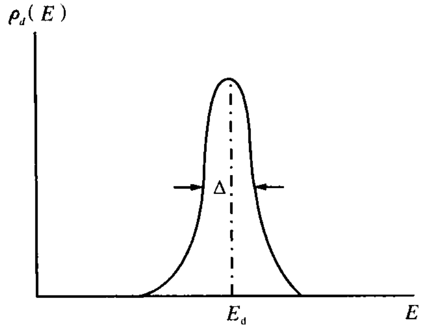


图 9.2　准束缚态(VBS)的态密度

9.1.4　局域磁矩形成的条件

以下介绍 Friedel - Anderson 模型. 我们仍以 3d 杂质为例讨论一个“磁杂质”在金属中具有局域磁矩的条件. 由于 $s-d$ 杂化效应，杂质的 3d 电子的本征态包括两种成分：局域态和带态. 杂质局域磁矩的大小是由局域态 d 电子所决定. 进入带态的电子对磁性也可能有贡献，那是另一个重要的问题，即巡游电子磁性的问题. 巡游电子是一种传导电子，它在形成自旋玻璃时起重要作用，我们将在后面的章节讨论.

对于局域在杂质处的 3d 电子，我们必须考虑到它们之间的库仑效应，包括库仑排斥和库仑交换作用. 库仑排斥使系统的能量上升，而库仑交换作用可使能量上升，也可使能量下降，这决定于两个电子自旋的相对取向：$E_{交换} = -J\,\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2$.

P. W. Anderson 引入一个简化的模型. 假定处于同一个杂质 d 轨道上的两个电子，若它们的自旋方向一样，其交换能为负，并且和正的排斥能相抵消，即一对同向自旋的电子之间的总相互作用为零，而一对自旋反平行的两个电子之间的交换

能和排斥能均为正，总的相互作用能记为 U. 由于同向自旋电子之间的能量比反向电子之间的相互作用能量低，致使 VBS 分裂为自旋向上和自旋向下两部分. 一个杂质磁矩的大小最后由局域的 d 电子自旋向上和自旋向下的数目决定. 若两者相等则不呈现磁矩，两者不等则有局域磁矩.

VBS 的态密度为 Lorentzian 密度形式，中心处能量记做 ε_d，宽度为 Δ，ε_d 以 Fermi 能级为参考点，它的位置取决于杂质的价电子数. 因为在 VBS 中电子占据的最高能级一定也是 Fermi 能级，所以有：$z=\int_0^{E_F} 2(2l+1)\rho_d(E)\mathrm{d}E$. 对于 $3d$ 电子，$l=2$. z 为杂质原子和金属基体原子的价差.

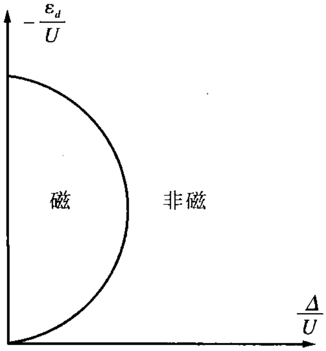


图 9.3　杂质的"磁相图"

下面用 Hartree - Fock 自洽图解法讨论局域磁矩形成的判据. 若把 $\frac{\Delta}{U}$ 当做横坐标，$\frac{\varepsilon_d}{U}$ 当做纵坐标，有趣的是，恰好一个半圆形的分界线把磁的区域和非磁的区域划分开来(图 9.3). 这条分界线可以简单地用一对自洽方程得到.

在不考虑库仑交换作用的情况，$\rho_{d\uparrow}(E)$ 和 $\rho_{d\downarrow}(E)$ 没有分开位置，此时 $U=0$，$\varepsilon_{d\uparrow}=\varepsilon_{d\downarrow}=\varepsilon_d$. 这里 $\varepsilon_{d\uparrow}$ 和 $\varepsilon_{d\downarrow}$ 分别代表自旋向上和自旋向下 VBS 的中心位置. 显然在 VBS 上正、反自旋的电子数一样多，杂质不显磁性，见图 9.4(a).

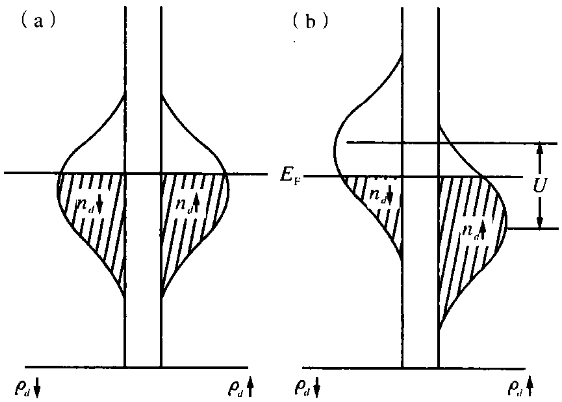


图9.4　杂质的 VBS 分为自旋向上和自旋向下两部分

自旋向上的电子数 $\langle n_{d\uparrow}\rangle$ 为

$$\begin{aligned}\langle n_{d\uparrow}\rangle &= \int_{-\infty}^{0}\rho_{d\uparrow}(E)\mathrm{d}E \\ &= \int_{-\infty}^{0}\frac{1}{\pi}\frac{\Delta}{(E-\varepsilon_{d\uparrow})^2+\Delta^2}\mathrm{d}E \\ &= \frac{1}{\pi}\cot^{-1}\left(\frac{\varepsilon_{d\uparrow}}{\Delta}\right).\end{aligned}$$

式中，积分上限0是费米能级的位置.

同样

$$\langle n_{d\downarrow}\rangle = \frac{1}{\pi}\cot^{-1}\left(\frac{\varepsilon_{d\downarrow}}{\Delta}\right).$$

$$\because\quad \varepsilon_{d\uparrow}=\varepsilon_{d\downarrow}\qquad \therefore\langle n_{d\uparrow}\rangle=\langle n_{d\downarrow}\rangle.$$

下面考虑 $U\neq 0$ 的情况，见图9.4(b)因在同一杂质上每一对自旋相反的电子使能量升高 U，所以自旋向上电子态的能级上升与自旋向下的电子数成正比，为 $U\langle n_{d\downarrow}\rangle$；而自旋向下电子态的能级上升与自旋向上的电子数成正比，为 $U\langle n_{d\uparrow}\rangle$，因而有

$$\begin{aligned}\varepsilon_{d\downarrow} &= \varepsilon_d + U\langle n_{d\uparrow}\rangle, \\ \varepsilon_{d\uparrow} &= \varepsilon_d + U\langle n_{d\downarrow}\rangle.\end{aligned}$$

代入前面计算电子数的公式，得一对自洽方程

$$\begin{aligned}\langle n_{d\downarrow}\rangle &= \frac{1}{\pi}\cot^{-1}\left(\frac{\varepsilon_d+U\langle n_{d\uparrow}\rangle}{\Delta}\right), \\ \langle n_{d\uparrow}\rangle &= \frac{1}{\pi}\cot^{-1}\left(\frac{\varepsilon_d+U\langle n_{d\downarrow}\rangle}{\Delta}\right).\end{aligned}$$

两个未知数，两个方程，只要给定$\frac{\varepsilon_d}{\Delta}$和$\frac{U}{\Delta}$的值则可以解出$\langle n_{d\uparrow}\rangle$和$\langle n_{d\downarrow}\rangle$.

采取逐点计算的方法，例：

(1) $U=0$，$\langle n_{d\uparrow}\rangle\equiv\langle n_{d\downarrow}\rangle$是唯一非磁解.

(2) $\frac{U}{\Delta}=5,\frac{\varepsilon_d}{U}=-\frac{1}{2}$，有三个解：

解一　$\langle n_{d\uparrow}\rangle=\langle n_{d\downarrow}\rangle$；

解二　$\langle n_{d\uparrow}\rangle\approx 10\langle n_{d\downarrow}\rangle$；

解三　$\langle n_{d\downarrow}\rangle\approx 10\langle n_{d\uparrow}\rangle$.

这后两个解是一回事，而解一是任何情况下都存在的数学解. 从物理上看，应该取$\langle n_{d\uparrow}\rangle\neq\langle n_{d\downarrow}\rangle$的解，即杂质是磁性的.

如果我们不厌其烦地取各种$\frac{\varepsilon_d}{U}$和$\frac{\Delta}{U}$值去解自洽方程，不难画出磁和非磁的范围，它们的界限正好是个半圆.

从图 9.3 我们直观地看出，杂质的磁性与 ε_d，Δ 和 U 的相对大小有关. 这三个量都有明确的物理意义，其中 Δ 反映 s-d 杂化程度，U 反映在同一杂质上自旋相反的一对 d 电子之间的库仑作用能. 我们还可以不难理解，为什么有的杂质磁性与外界压力有关. 因为压力使 ε_d，Δ 和 U 之间的相对值发生变化，从而影响杂质磁性，甚至把图 9.3 中的相点从"半圆"里面"压出"来，使杂质从磁的变成非磁的.

9.2　自旋玻璃转变

9.2.1　RKKY 相互作用

RKKY 相互作用是指金属中杂质磁矩之间的一种长程的间接相互作用. 这种相互作用是通过极化的传导电子云作为媒介，因而，没有传导电子的磁系统就不可能有 RKKY 相互作用. RKKY 是四位科学家姓的字头，他们是：Ruderman，Kittel，Kasuya，Yorsida. 这种相互作用是最早他们提出，并从理论上加以完善的.

对于由同种原子组成的铁磁物质（如 Fe，Co）和反铁磁物质（如 Cr，Mn），它们的相邻磁矩之间或是平行排列，或是反平行排列，并连成长程磁有序. 它们的原子之间磁相互作用是直接相互作用，量子力学可以计算出相互作用的交换常数 J，图 9.5 给出 J 和相邻原子间距的关系.

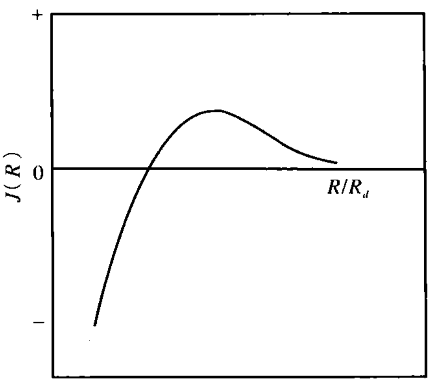


图 9.5　两磁性原子之间的交换作用常数的正负号与距离 R 有关

当原子间距较大时，直接交换作用已不可能，如 MnO 中的磁矩 Mn 离子. MnO 具有 NaCl 结构，是反铁磁材料，在 Mn 的子格子中，相邻两个 Mn 的 d 电子磁矩通过中间的 O 原子外层 $2s$ 电子产生间接相互作用，使它们的磁矩方向相反.

在合金中若磁性原子的浓度较低，磁矩之间的距离更大，MnO 式的间接交换作用也不可能. 合金中有许多传导电子，而电子也具有自旋磁矩，通过电子的极化波，把两个相距较远的磁矩耦合起来.

我们仍然以过渡元素磁性杂质为例，金属中杂质的磁矩是由 d 电子产生，当周围的传导电子靠近杂质时，产生 s-d 交换相互作用，使得最靠近杂质的 s 电子自旋与杂质的 d 电子自旋方向相反．它们之间的交换常数为负值．由于 s-d 交换作用，杂质周围的传导电子极化，并且其极化的方向随着与杂质距离的增加交替地改变，见图 9.6.

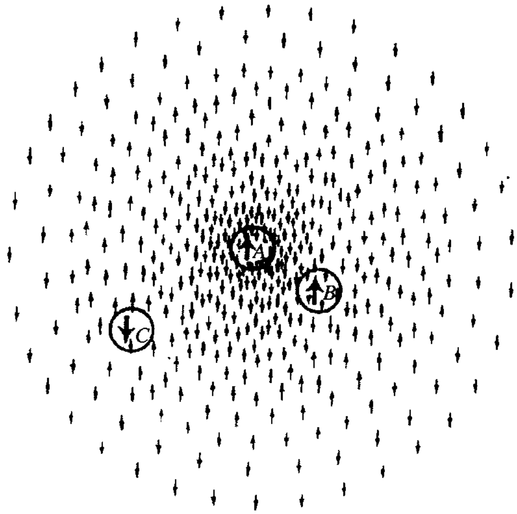


图 9.6　杂质 A 周围的极化电子云及其与其他杂质的磁相互作用

当另一个磁性杂质 B 出现在 B 位置时，它和该处的传导电子也产生 s-d 交换作用，其效果相当于杂质 A 和杂质 B 之间的间接交换作用．从图 9.6[2]不难看出，两磁矩间接交换作用的结果是使它们平行或反平行，与它们之间的距离有关．若两磁矩的自旋分别记为 $\boldsymbol{S}_i$ 和 $\boldsymbol{S}_j$，则它们之间的 RKKY 相互作用哈密顿量为 $\mathscr{H}=J(r)\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j$，式中 r 为两磁矩之间的距离．理论上给出 $J(r)$ 随 r 变化的公式为

$$J(r)=6\pi Zj^2N(E_F)\left[\frac{\sin(2k_Fr)}{(2k_Fr)^4}-\frac{\cos(2k_Fr)}{(2k_Fr)^3}\right].$$

Z 为每原子传导电子数，j 为 s-d 交换常数，$N(E_F)$ 为 Fermi 面电子态密度，k_F 为 Fermi 动量．当 r 增加时，上式简化为

$$J(r)=\frac{J_0\cos(2k_Fr+\phi)}{(2k_Fr)^3}.$$

由此可以看出：RKKY 作用按距离的三次方衰减，又因 $J(r)$ 随 r 的增加而正负之间振荡式变化，两个局域磁矩之间可能是铁磁耦合，也可能是反铁磁耦合.

9.2.2 自旋冻结

最早发现有自旋冻结现象的稀磁合金是 AuFe 和 CuMn,它们的磁杂质含量约在 1%以上."自旋玻璃"的名称是由英国科学家 B. R. Coles 提出,其中含有两层意思:其一,"玻璃"二字形容自旋方向的无规分布;其二,自旋冻结过程与融熔玻璃固化的过程类似,它没有严格的凝固温度.自旋冻结温度定义为磁化率的尖峰温度,这不是热力学意义上的相变温度.

在 AuFe 和 CuMn 中存在着典型的 RKKY 相互作用,当温度较高时,热运动破坏了相互作用,各杂质磁矩仍然转动自由,基本上呈现顺磁状态.随着温度降低,相互作用能逐渐压过热运动能,磁矩转动开始不自由,最后趋于各自的择优方向上,即"冻结"起来.因每个磁矩与其周围其他磁矩的相互作用有铁磁的,也有反铁磁的,它的冻结方向取决于周围所有磁矩对它作用的"合力",又因为各个磁矩周围的环境不可能一样,所以它们的冻结方向无序.此外,整个自旋系统的冻结过程有一个温度范围,这反映磁杂质在金属中的浓度不是绝对均匀,总会有一些涨落.当杂质浓度加大时,由于涨落,有的区域磁矩直接耦合而形成大小不等的磁集团.磁集团具有较大的磁矩,它们仍然参与 RKKY 相互作用,见图 9.7.

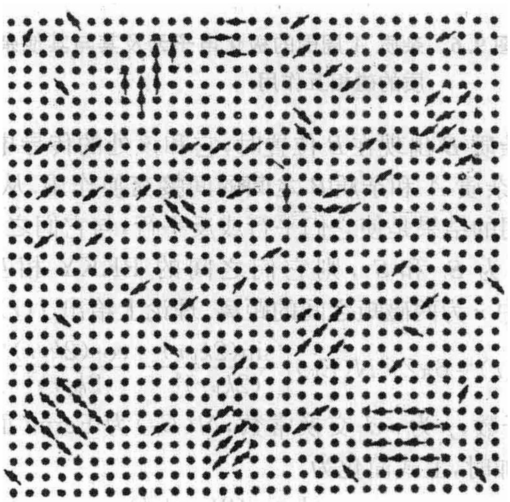


图 9.7　二维格子中的自旋玻璃与混磁集团

没有 RKKY 相互作用的磁矩系统也能形成自旋玻璃状态,如 $Eu_{0.4}Sr_{0.6}S$ 是个

绝缘体,由于磁矩之间可以直接耦合,并同时存在铁磁和反铁磁相互作用,它们之间的竞争造成自旋在低温下的冻结.

9.2.3 受挫与无序

自旋玻璃之所以在某一温度下冻结,是因为它是受挫系统,磁矩的分布是无序的.

什么是受挫系统? 受挫者,不顺利也,其反义词即顺利,或顺其自然.两个磁矩之间的交换相互作用,无论是间接的还是直接的,有两种情况:一种情况 $J>0$,两磁矩方向一致时能量降低,另一种情况 $J<0$,两磁矩方向相反时能量降低.能量低的状态就是顺其自然.

如果是三个或者三个以上的磁矩放在一起,情况就复杂多了.

为了使问题简化,先考虑由三个自旋组成的系统,每个自旋只有两种取向:向上或向下.两两自旋之间交换常数 J 的正负号取决于它们之间的距离或其他周围环境.假定三个自旋组成等边三角形.当 $J>0$ 时,三个自旋都取同一个方向则系统能量最低,为稳定的基态.见图 9.8.这里不存在受挫的问题.

当 $J<0$ 时,无论如何取向都不可能使所有自旋之间都反平行,总是有一对自旋处于平行状态,这就不顺,此系统称做受挫系统,这时有 6 种可能的组态.

再考虑 4 个自旋组成环的情况,它们之间不是等距离相隔.根据 RKKY 作用的特征,J 的符号与自旋之间的距离有关.若 4 个自旋如图 9.8(a)那样分布,这是无受挫的情况,但图 9.8(b)所示的分布即为受挫系统,自旋 D 无论如何取向都不能使系统达到稳定.如表 9.1 所示

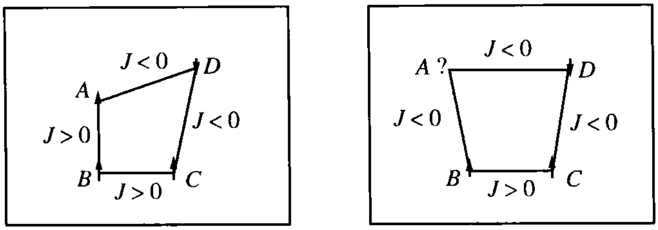
表 9.1 自旋系统的组态

<table>
<tr><th>交换作用</th><th colspan="6">组 态</th><th>简并度</th></tr>
<tr><td>$J>0$</td><td colspan="3">↑ ↑
↑ ↑</td><td colspan="3">↓ ↓
↓ ↓</td><td>2</td></tr>
<tr><td>$J<0$</td><td colspan="3">↑ ↓
↓ ↑</td><td colspan="3">↓ ↑
↑ ↓</td><td>2</td></tr>
<tr><td>$J>0$</td><td colspan="3">↑
↑ ↑</td><td colspan="3">↓
↓ ↓</td><td>2</td></tr>
<tr><td>$J<0$</td><td>↑
↑ ↓</td><td>↓
↓ ↑</td><td>↑
↓ ↓</td><td>↓
↑ ↑</td><td>↑
↓ ↑</td><td>↓
↑ ↓</td><td>6</td></tr>
</table>

如果把每两个相邻自旋之间的耦合称做"键",则 $J>0$ 的键为正键,而 $J<0$ 的键为负键.从上面简单的例子可以归纳一条规律,即:若在自旋组成的环中负键数

是奇数，则必然引起受挫，具体地说，必然使某一个弱键两头的自旋之间不能“顺其自然”地取向，该互相平行的($J>0$)不能平行，该反平行的($J<0$)不能反平行.

对于图9.8(b)的情况，若负键为弱键，且3个负键一样，则有6种组态能量较低，系统不能达到稳定态.



(a) 无受挫　　　　(b) 受挫

图9.8　四自旋系统的组态分析

以此类推，在三维实际磁合金中，有大量大小不等的“自旋环”，这些环之间不是孤立的，因为每一个自旋都同时属于两个或两个以上的环，形成一个复杂的网络.众多的环中，只要存在正键和负键的竞争，有的环是受挫的，有的是不受挫的.假定有一个自旋翻转方向，它就会引起这个自旋所属的所有环的受挫状态，但无论如何整个自旋系统总是避免不了受挫.受挫系统的特点是它没有一个能量最低的稳定态，在低温下，它可能存在于无数个亚稳的组态之中.相邻的两个组态(如众多的自旋组成的网络系统中只有一个自旋翻转)在系统总能量上只有微小差别，或没有差别.

可以想象，每一个组态对应一个系统的自由能，如图9.9所示.虽然相邻的组态自由能变化不大，但组态相空间所代表的无数个组态中，有的对应较低的自由能，相当于自由能“地形图”上的谷，而有的组态对应较高的自由能，形成“地形图”上的山峰.自旋玻璃系统这一自由能特征决定它在低温下只能处于某种亚稳态.

与此对照，一个铁磁系统中每个自旋都取同一个方向时系统自由能最低，其余任何自旋组态的能量都高于这一组态，因而在低温下它的状态是稳定的.

自旋玻璃系统有两个基本特点：受挫和无序.以上我们已经介绍了自旋磁矩之间的受挫现象.所谓“无序”包括自旋磁矩空间位置无序和相邻两自旋交换作用的正负键分布无序.空间位置无序除了造成铁磁作用与反铁磁作用的竞争而引起受挫现象以外，还有另一个后果，即把系统的组态空间分隔成若干区域，在区域之间有很高的“山峰”.当系统从高温降下时，系统随机地落到某一个区域内，而一旦掉

入这个区域,就很难越过“山峰”进入另一个区域,尽管另一个区域内有能量更低的组态.

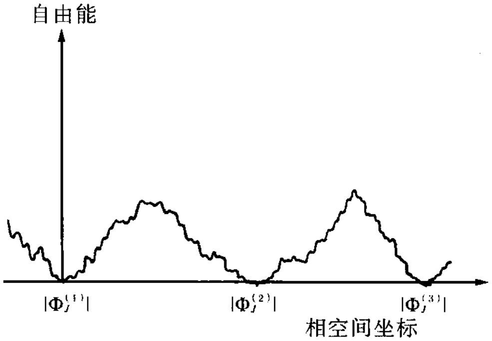


图 9.9　组态相空间的自由能“地形图”[3]

应该指出,只有受挫而组态空间中不存在“山峰”的系统不是我们研究的对象,这样的系统不具有自旋玻璃的许多特性.例如在大量只有反铁磁相互作用的自旋组成的三角格子系统中,受挫现象肯定存在,但各种组态之间的能量相近,在组态相空间中自由能只是平缓的变化,不存在“山峰”和“低谷”,系统是各态遍历的.在任何有限温度下不会发生相变.

9.3　对称破缺和遍历破缺

9.3.1　自旋玻璃转变的特点

自旋玻璃冻结过程是不是相变？若属相变,是什么样的相变？这个问题至今也没有统一的说法.一般说来,相变意味着某些对称元素的消失,因而叫对称破缺.液体中分子可自由运动,位置和方向都是无规的,具有很高的对称性和无穷连续的对称元素.当液体凝结成固体时,对称元素只剩下有限的数目.有些固体从较高对称性的简立方结构变成较低对称性的面心立方结构时,对称元素也相应地减少.

对于由局域磁矩组成的磁系统,如铁磁体,在高于居里温度时,磁矩的方向可以任意转动,方向无规分布,无论在空间上还是在时间上,对称性很高.在居里温度以下,磁矩之间的交换相互作用超过了热运动,磁矩之间相互平行,有序地排列起

来，这时系统的对称性就非常低了.

无论对称性如何，当系统处于某一相时，它都应遵从基本的统计规律.统计物理有一个假说，即各态遍历假说：只要时间足够长，系统可以历经所有可能存在的微观态.所谓“系统”是由大量微观粒子组成，系统的微观态就是在某一微观瞬间各个微观粒子的位置、运动状态的总和.只要有一个微观粒子改变状态，整个系统的微观态也就发生变化.系统无时无刻不在变化着它的微观态，是真正的瞬息万变.

系统是各态遍历的，但在一定的温度下系统出现在某态的几率与该态的能量 E_s 有关，正比于玻尔兹曼因子 e^{-E_s/k_BT}，T 为系统的温度，k_B 为玻尔兹曼常数.

一个在合金或化合物中由 N 个磁性杂质原子组成的磁系统，它们的位置都是固定在某一晶格的格点上，空间坐标基本上不变，只是在平衡位置上作微小振动.我们现在只考虑磁系统，它的微观状态主要取决于每个磁矩的取向及磁矩之间的相互作用.系统各磁矩每一种取向状态都是磁系统的一种微观态，即一种前面提到的组态，它相对应系统的一个能量.把一个组态和一个微观态相对应，这也许是过于简单，实际上一种组态可能对应若干微观态.

图 9.10 给出在组态相空间中顺磁、铁磁（或反铁磁）、自旋玻璃各种情况自由能“地形图”之间的比较.

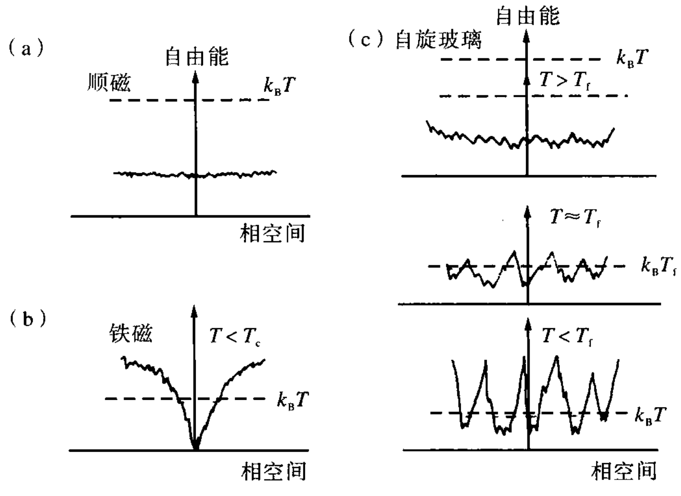


图 9.10　顺磁、铁磁和自旋玻璃各种系统自由能地形图的比较

对于铁磁或反铁磁系统，当 T 低于相变温度时，只有一种组态的自由能最低，这个组态就是所有的磁矩平行排列（铁磁）或相邻磁矩反平行排列（反铁磁），从而形成长程磁有序.在高温下，无论铁磁系统还是自旋玻璃系统均为顺磁态，各个组

态对应的能量基本上相同.

然而,对于自旋玻璃系统,组态相空间中的自由能"地形图"就较为复杂了.当温度降至冻结温度 T_f 附近时,磁矩之间的相互作用开始明显起来,它们之间的相对取向对系统的能量有影响,导致系统不同的组态具有不同的自由能.从图 9.10(c)看出,自由能图出现高低不平的"丘陵".温度愈低,磁矩之间的相互作用愈强,"丘陵"变成"山峰"和"低谷".

当自旋玻璃系统从高温降到 T_f 以下,它可能随机地落入某一个"低谷",再升温后降温,又可能落入另一个"低谷".刚开始落入"低谷"时一般不一定在能量最低的组态上,因而随着时间的推移系统逐渐向更低能量的组态靠近.由此我们看到自旋玻璃冻结过程与顺磁-铁磁相变过程有本质的差别.自旋玻璃有不少奇特的性质与它在微观组态上的特征密切相关,如磁化过程受样品历史的影响,磁弛豫现象等.

对自旋玻璃合金材料进行热处理或冷加工,将明显地影响它的宏观性质.图 9.11 给出 $Cu_{75}Mn_{25}$ 合金的磁化率测量曲线.从液态合金快速冷却(淬火)的样品,其磁化率温度关系为中间的 Q 线.经过长时间在某一较高温度下保温(即退火)后,磁化率变大,磁化率曲线的尖峰更加尖锐,见 A 线.再对样品进行冷加工和范性形变,其磁化率急剧下降,尖峰也钝化,如 CW 线所示.

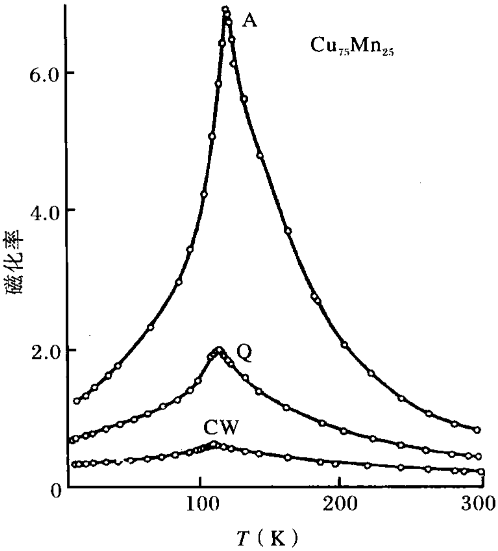


图 9.11 从液态淬火(Q)、退火(A),再进行冷加工(CW)处理对 $Cu_{75}Mn_{25}$ 磁化率的影响

简单地理解这一现象,就是由于原子的空间分布和磁性杂质位置的变化,造成自由能地形图巨大改观.可以想象,除了交流磁化率以外,其他宏观性质也必然或多或少地变化.应该注意的是,图 9.11 中 3 条曲线的尖峰温度 T_f 并未受到冷加工和热处理的明显影响[4],这是因为 T_f 主要取决于 RKKY 相互作用的平均大小,而 $Cu_{75}Mn_{25}$ 的组分不会因热处理或冷加工过程变化,Mn 磁矩之平均间距是相同的.

9.3.2　遍历破缺和平均场描述

从自由能“地形图”随温度的变化，我们看出自旋玻璃转变与铁磁相变有根本的差别. 在高温下，自旋玻璃系统是各态遍历的，系统可以随机地出现在任何一个微观状态. 当温度接近 T_f 时，不同的微观组态可能对应的能量有差别，地形图开始不平坦，但差别不那么大，各态仍然遍历，只不过几率有大有小. 温度低于 T_f，地形图上有峰有谷，系统一旦落入某一谷中，就难以翻山越岭进入相邻的谷中. 因为峰值处的组态能量高，系统出现的几率很小，而系统在组态相空间内又不能避过峰直接出现在另一谷中. 这种情况下，必须有足够长的时间，使系统有机会从一个谷进入另一个谷，各态遍历实际上不大可能了. 当 $T \ll T_f$ 时，“峰”更高，“谷”更深，系统只能在某一个谷内变动，因而不能遍历各种组态，称做遍历破缺. 从上面的描述可以想象，温度越低，遍历的范围越小，或者说破缺的程度越大.

处理一个有相互作用的复杂的多体系统，用平均场理论是较为方便的方法. 如在铁磁系统中，某一磁矩 m_k 和周围所有磁矩交换作用的总和，相当于所有磁矩在该处产生的平均场对这一磁矩的作用. 磁矩 m_k 处的有效场 $h_k^{\text{eff}} = \sum_i J_{ik} m_i$.

对于自旋玻璃系统，仍然可用平均场的办法，但表达式 $h_k^{\text{eff}} = \sum_i J_{ik} m_i$ 已经不适用了. m_k 处的有效场应是 m_k 不存在时的有效场，与铁磁系统不同，自旋玻璃是受挫系统，把 m_k 拿掉以后会引起整个系统微观组态的变化. 这必然造成内场（即有效场）的改变.

在铁磁的平均场理论中我们可以近似地只考虑近邻的相互作用，甚至把 J_{ik} 取作一样的值. 但对自旋玻璃系统，这样做是绝对不允许的，各个 J_{ik} 之间不仅大小有差别，连正负号都不完全一样.

在铁磁系统中，可以认为每一个磁矩的周围环境是一样的，因此一个磁矩子系统的行为能够代表整个系统的行为. 与此对比，自旋玻璃系统就不能这样处理.

传统的统计力学是对系统计算配分函数，然后再计算系统的自由能、熵、比热等热力学量. 对于铁磁系统，用平均场理论，再作一些简化处理，计算起来是很容易的. 但是对于自旋玻璃系统，就不那么容易了. 自旋玻璃有无数种组态，并且又不是各态遍历的，因此配分函数也无从算起.

Edwards 和 Anderson 在他们的一篇先导性的论文中采用了摹本（replica）理论，为解决这一复杂问题开辟了一条重要途径[5].

数学上有一个恒等式：$\ln z = \lim\limits_{n \to 0}[(z^n - 1)/n]$. 如果考虑 n 个不相关联的初始

系统的摹本，求出它们的配分函数，将 n 看做连续变量，使 $n\to 0$ 求极限. 这样就能得到自旋玻璃系统的配分函数. 这种统计方法叫做摹本理论，被广泛地用来处理无序体系的问题.

在计算配分函数时要知道系统各种组态对应的能量，而磁矩之间的交换作用能又取决于它们之间的相对位置、相对取向以及交换常数 J 的某种分布形式.

一种算法认为 J 是随机变量，满足高斯分布，平均值 $\overline{(z_j)^n}$ 可以用鞍点法计算出来，然后取极限再算各种热力学量.

Kirkpatrick 和 Sherrinton 假设 J 是均值为零、方差为 $1/N$ 的独立随机变量.

理论家们发现，在 T_f 温度附近，摹本理论的解是好的，但在 T_f 以下，遍历的破缺使得各个摹本失去了对称性. 这时若求出摹本的对称解是动力学不稳定的，而需要发明新的理论方法求出摹本的对称破缺解. 正是这个对称破缺解能够导出自旋玻璃异乎寻常的性质.

对于 $T<T_f$ 的冻结状态，还可以用计算机逐一算出每个自旋的平均磁矩. 这是一种很繁琐但能办到的工作. 首先假设某一个磁矩组态，计算第 i 个磁矩位置的内磁场，校正第 i 个磁矩的取向 $\boldsymbol{m}_i$，使系统能量减小，再按新的 $\boldsymbol{m}_i$ 计算 $\boldsymbol{m}_j$ 的取向，有了新的 $\boldsymbol{m}_i$ 和 $\boldsymbol{m}_j$ 再算 $\boldsymbol{m}_k\cdots$，如此推算下去，在全部磁矩都算一遍以后，$\boldsymbol{m}_i$ 又要重新确定，然后 $\boldsymbol{m}_j,\cdots$，这样一遍又一遍地重复计算，直到大部分磁矩取向都满足能量极小的条件.

尽管如此，所算出的解仍然是近似解，而且绝不是唯一的. 每次计算可能落在自由能地形图的某一个“谷”内，只要肯花时间，就可能找到若干个能量较低的“谷”地，它们各对应系统的一个亚稳态.

能不能找到系统能量最低的组态呢？对这个问题谁也不敢做肯定的回答. 因为任何人在有限的生命内都不可能把所有的组态算完，从而找出一个能量最低的组态. 人们只能做到用最快的方法找到系统能量尽可能低的组态. 譬如 Palmer 和 Kirkpatrick[6] 提出一个绝妙的方法，并称之为模拟退火，当温度接近 T_f 时，相对容易找到较低的“谷”，在此基础上降温，再找能量尽可能低的组态. 此处不进一步讨论模拟退火的理论处理过程，它已经超出本书的范围.

9.3.3　自旋玻璃的序参量

自旋玻璃进入冻结状态以后，虽然各个磁矩的方向仍然是无规分布，但它与冻结温度以上的顺磁状态有本质的区别，后者磁矩的取向无时无刻不在改变，而前者却各自冻结在某方向上，见图 9.12.

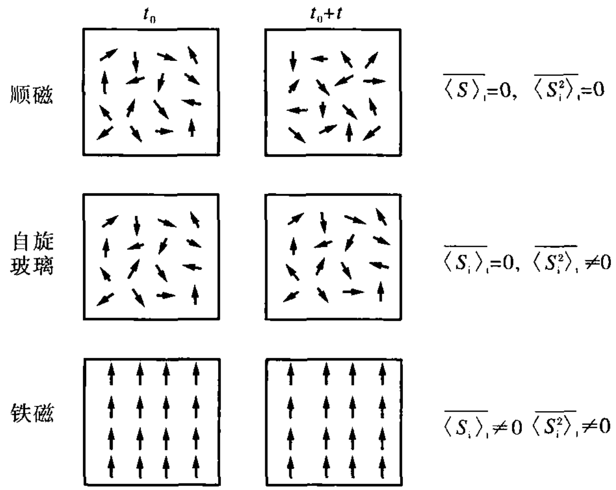


图 9.12　顺磁、自旋玻璃、铁磁状态磁矩取向分布的特征

$\langle\ \rangle_t$ 表示对时间平均；$\overline{\quad}$表示对所有磁矩取平均

在冻结过程中，从空间坐标上看自旋玻璃一直是无序的，但从时间坐标上看，自旋玻璃变得“有序”. 这种有序是磁矩之间的交换相互作用的结果，也是某种对称的破缺. 如果说对称破缺意味着相变，那么我们也可以把顺磁状态到冻结状态的转变看成一种“相变”. 和一般热力学意义上的相变所不同的是，自旋冻结状态除了对称破缺以外，还存在着遍历破缺. 自旋冻结状态不是热力学平衡态，而是处于一种亚稳态.

能不能像描写铁磁相变那样，也用一个序参量来描写从顺磁状态到冻结状态过程中的有序度变化呢？至今已有若干种办法.

Edwards 和 Anderson 的定义是[7]：

$$q_{\mathrm{EA}} = \lim_{t\to\infty}\lim_{N\to\infty}\overline{\langle S_i(t_0)S_i(t_0+t)\rangle}.$$

当 $T>T_{\mathrm{f}}$ 时，系统是各态遍历的，每一个自旋的方向均在瞬息万变，$\langle\ \rangle$中的时间平均值显然为零，更不用再对所有的自旋取平均了. 当 $T<T_{\mathrm{f}}$ 时，$S_i(t_0+t)$ 基本上在 $S_i(t_0)$的方向上，两者的标量积是正值，对所有自旋取平均以后，$q_{\mathrm{EA}}\neq 0$. 在 $T=0$ 时，S_i 的方向完全不动，q_{EA} 达到最大值. 图 9.13 是 q_{EA} 随温度变化的示意图[8]. 实际上序参量 q_{EA} 远在 T_{f} 以上就开始不为零，这种说法和实验结果一致，我们将在后面进一步讨论.

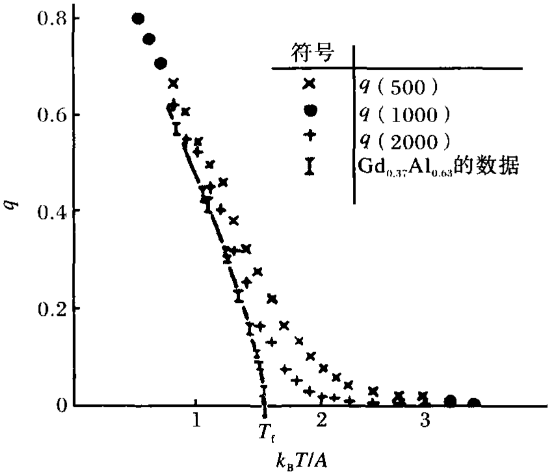


图 9.13 序参量 q 随温度的变化

这是用 Monte Carlo 方法对简立方Ising自旋玻璃的计算结果，t 为观察时间. 实线是用 GdAl 的实验结果，按公式 $\chi = \dfrac{C(1-q)}{T-\theta(1-q)}$ 计算出的 q 值，这里假定在 $T = T_f$ 时，$q = 0$

9.4 自旋玻璃的物理特性

在冻结温度 T_f 出现磁化率曲线的尖峰，这是自旋玻璃共同的特征现象. T_f 是按磁化率极大值来定义，它表示自旋冻结的程度已经在宏观上有明显表现. 实际上远在冻结温度以上的温区内，造成自旋冻结的各种相互作用已经在影响着它的宏观行为. 不同类型的自旋玻璃系统在 $T \gg T_f$ 的各种宏观性质上表现出细微的差别，这些差别足以反映出它们在微观结构、磁相互作用的微观分布、磁有序状态分阶段的变化过程以及自旋自由度和元激发等的特征. 因此我们有必要先考虑自旋玻璃系统在 $T \gg T_f$ 时的各种宏观或微观的性质.

9.4.1　冻结温度以上的实验结果

1. 顺磁磁化率的温度关系偏离居里定律

$Au_{1-x}Fe_x$ 合金是最早研究的自旋玻璃系统，图 9.14 为不同 Fe 含量样品的磁化率 χ 与温度 T 的关系．从表面上看，χ-T 曲线的尖峰反映自旋的冻结，在 $T<T_f$ 时因热运动能低于自旋磁矩之间的相互作用能，于是磁矩不再能够自由转动，造成在更低温下磁化率的急剧下降．在 $T>T_f$ 时，热运动能超过磁矩的相互作用能，χ-T曲线应该反映各磁矩在热运动下"自由"转动所表现出的居里定律：

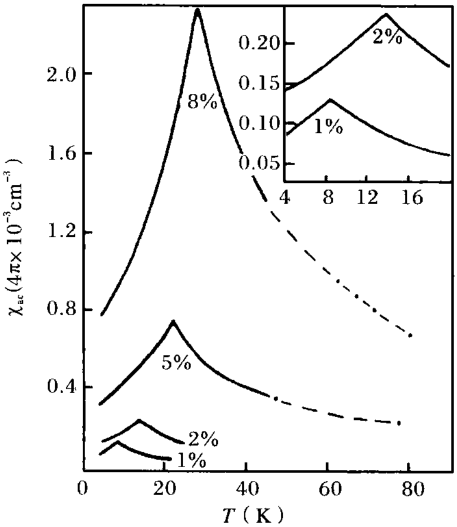


图 9.14　$Au_{1-x}Fe_x$ **合金的磁化率**

$$\chi = N\mu_B^2 g^2 S(S+1)/3k_B T.$$

这里"自由"二字加了引号，因为在相当一段温区内，磁矩并未真正自由转动，反映在磁化率的实验值不是遵从居里定律，而是居里-外斯公式

$$\chi = N\mu_B^2 g^2 S(S+1)/3k_B(T-\theta).$$

θ 不为零意味着相互作用．如果把公式倒转一下，按 $1/\chi$-T 坐标做图，其中奥妙便一目了然．图 9.15 是 $Cu_{1-x}Mn_x$ 合金的实验结果[9]．在较高温度，$1/\chi$-T 为直线关系，但在靠近 T_f 时，$1/\chi$-T 关系偏离直线．若将直线部分延伸到 $1/\chi=0$ 处，在横坐标上所得截距即为 θ．可以看到，Mn 含量越大则 θ 也越大，这无疑表明 θ 与 Mn 的浓度 x 有关，$x\to0$ 的样品，磁矩浓度非常低，θ 也趋于 0，这时磁化率才接近理想的居里定律行为．

$\theta\neq0$ 表示磁矩之间有相互作用，尽管热运动能超过相互作用能，使磁矩仍不失"自由"转动．在这一点上自旋玻璃与铁磁物质有相像之处．铁磁物质在居里温度以上的顺磁行为遵从居里-外斯定律而不是居里定律，即 $\theta\neq0$．

再看有效磁矩随温度的变化情况．每个 Mn 原子的有效磁矩可以按公式算出

$$P(T)=\left[\frac{N\mu_B^2}{3k_B}\left(\frac{d\chi^{-1}}{dT}\right)\right]^{-\frac{1}{2}}.$$

从图 9.16 看出，对于各种含量的CuMn 样品，在温度足够高时，$P(T)\to P_0$ 为 $5\mu_B$ 左右，这是单个 Mn 离子的磁矩值．当温度较低时，$P(T)$ 上涨而偏离 P_0．若用 T_d

表示开始偏离 P_0 值的温度，则实验值告诉我们 T_d 随着 Mn 含量的加大而上升[9].

有效磁矩的上涨意味着局部铁磁性的出现，换句话说，Mn 离子之间远在冻结温度以上就开始呈现相互作用的效果.

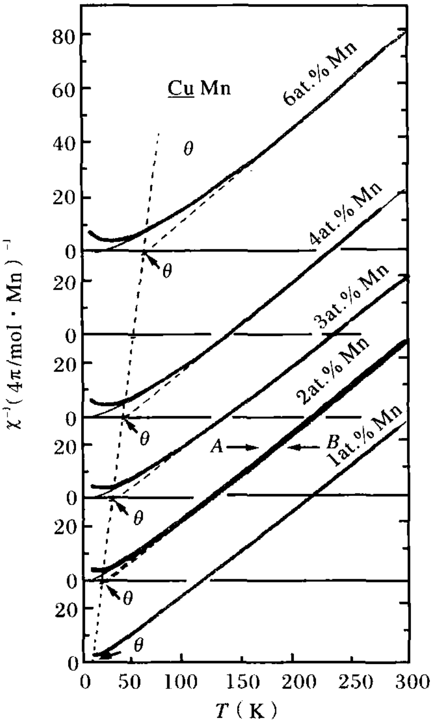


图 9.15 CuMn 合金的磁化率倒数与温度的关系

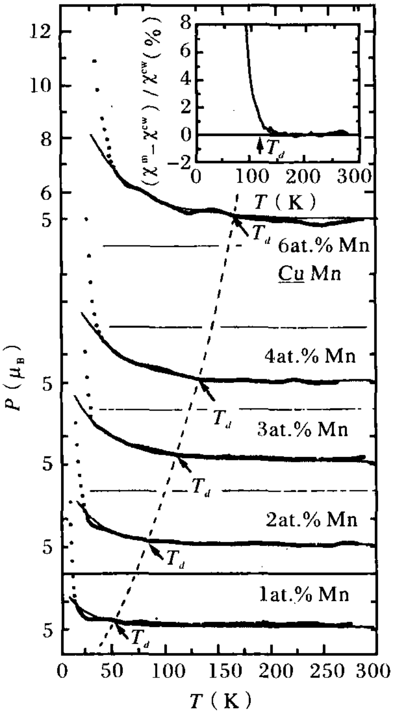


图 9.16 CuMn 合金的有效磁矩随温度降低而变化的情况

2. 比热的极大值不在 T_f 附近

无论是一级相变还是二级相变，在相变温度附近总有一个比热的反常，或是极大值，或是比热跳跃. 然而自旋玻璃则不同，它的磁比热在 T_f 附近没有任何反常的迹象，它的极大值在比 T_f 明显高的温度出现，见图 9.17. 比热的这一行为正表明自旋玻璃的冻结不同于一般意义的相变. 自旋玻璃在很高温度时各磁矩完全自由转动，磁系统的总熵应为 $cR\ln(2S+1)$. c 为磁矩浓度，R 为气体常数，S 为磁矩的自旋值. 在绝对零度时，全部自旋冻结，系统的磁状态只有一个，因而磁熵为零. 从很高温度到绝对零度，系统磁熵的变化可以测比热得到

$$S(T=\infty)-S(T=0)=\int_0^{\infty}\frac{C_M}{T}\mathrm{d}T=cR\ln(2S+1).$$

如果将测得的比热值做图，纵坐标 $C(T)/T$，横坐标 T 或者纵坐标 $C(T)$ 横坐标 $\ln T$，用这两种方式画比热曲线，熵的变化就是曲线下面的面积，不难发现，远在 T_f 以上，自旋系统的熵已有很大的变化，换句话说，大部分磁的自由度在 T_f 以上的温区已经失去. 真正在 T_f 附近即冻结过程中失去的自由度只是留下的一小部分.

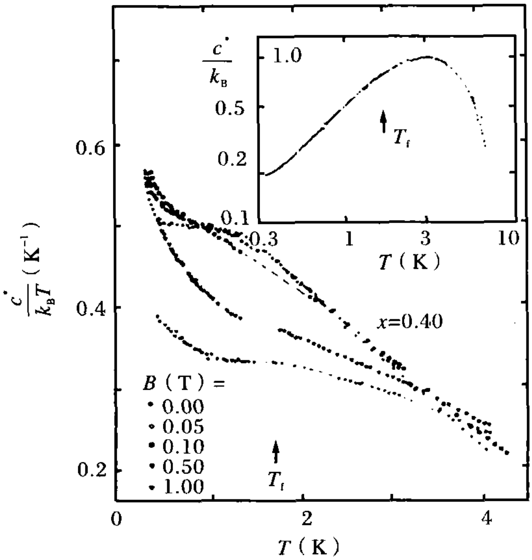


图 9.17　$Eu_{0.4}Sr_{0.6}S$ 在不同外场下的比热
磁场的单位为 T，T_f 为冻结温度

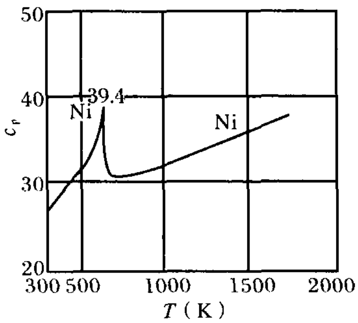


图 9.18　Ni 在铁磁相变温度附近的比热反常

与此相对照，当一个铁磁体从顺磁态变为铁磁态时，比热只在 T_c 附近有一个反常. 图 9.18 是 Ni 在相变温度附近的比热曲线.

$Cu_{1-x}Mn_x$ 合金和 $Eu_{0.4}Sr_{0.6}S$ 是两种不同类型的自旋玻璃系统，它们的比热在 $T\gg T_f$ 处都有"尾巴"，但两者的"尾巴"有明显的不同. $Cu_{1-x}Mn_x$ 属于长程 RKKY 作用典型的自旋玻璃系统，它的比热尾巴拖得很长，这意味着磁相互作用一直坚持到很高的温度. $Eu_{0.4}Sr_{0.6}S$ 为绝缘体，磁离子之间的相互作用只存在于最近邻和次近邻的情况，到了一定的温度，热运动迅速地将磁相互作用破坏，因而比热"尾巴"延伸到某一温度时陡然趋于消失，见图 9.19. 在磁场作用下CuMn 的比热尾巴又向更高温度延伸(图9.20).

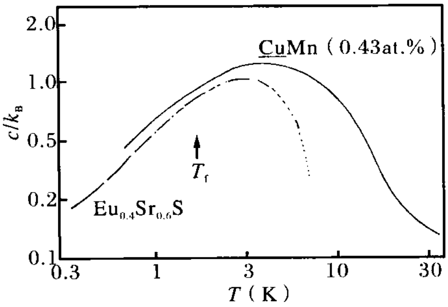


图 9.19 $Eu_{0.4}Sr_{0.6}S$ 与CuMn 低温比热之比较

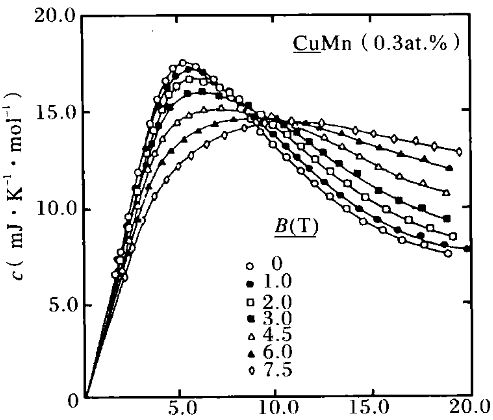


图 9.20 CuMn(0.3at.%)在磁场下低温比热中的磁贡献

以上分析了自旋玻璃系统的磁化率和比热两种宏观性质在 $T \gg T_f$ 温区的行为特征.它们以不同的角度反映了同一个现象,即自旋玻璃系统中的磁矩间相互作用以及其中形成的局域铁磁集团远在冻结温度 T_f 以上就已经开始出现.

9.4.2 冻结温度附近的实验结果

自旋冻结是自旋玻璃系统的主要特征现象.研究在冻结温度附近各种性质及其所反映的微观过程,对弄清楚自旋玻璃的本质有特殊的意义.我们仍然先从磁化率开始.有时用交流磁化率代替前面讨论的直流磁化率,由于频率的变化相当于测量时间常数的改变,因而可以反映出更多的动力学信息.

1. 磁化率-温度关系中的几个特征

(1) 进行交流磁化率测量时一般取很小的驱动磁场,如 10 μT 左右,而测量频率可以变化若干个数量级.交流磁化率最典型的特征之一是有一个尖峰,出现尖峰的温度 T_f 随测量频率 ω 而变化,ω 增大时 T_f 相应升高.这一性质明确地把自旋玻璃转变和一般相变区分开来,因为相变的温度是不会随频率而变化的.

对于 RKKY 自旋玻璃样品,若频率改变 2 个量级,T_f 将变化 1%左右.图 9.21 为 $Cu_{1-x}Mn_x$ 的实验结果.对于绝缘体自旋玻璃系统,T_f 变化更大一些,表 9.2 给出几种自旋玻璃材料在 ω 改变一个量级时 $\Delta T_f/T_f$ 的大小.T_f 随 ω 而变的特征还为我们提供区分自旋玻璃和超顺磁的一个好的判据.

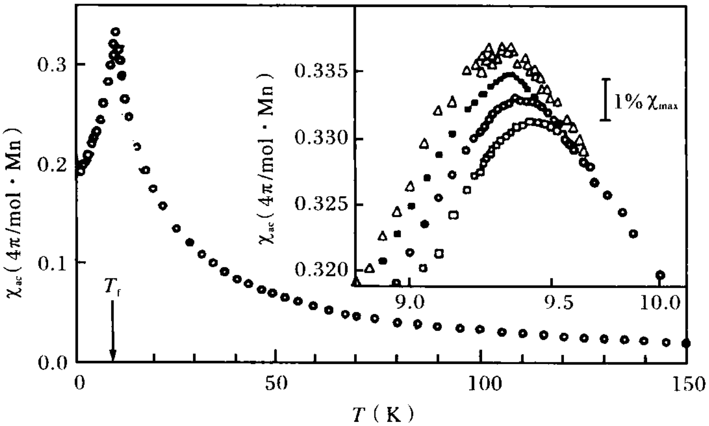


图 9.21 零场下CuMn(0.94at.%)的交流磁化率

测量频率为:□为 1.33 kHz;○为 234 Hz;×为 10.4 Hz;△为 2.6 Hz[10].

表 9.2 各种自旋玻璃材料在测量频率改变一个量级时冻结温度的相对变化 $\Delta T_f/T_f$

系统	$\Delta T_f/[T_f\Delta(\lg\omega)]$
CuMn	0.005
AuMn	0.0045
AgMn	0.006
PdMn	0.013
NiMn	0.018
AuFe	0.010
$(LaGd)Al_2$	0.06
(EuSr)S	0.06
$(FeMg)Cl_2$	0.08
α-CoO · $Al_2O_3SiO_2$	0.06
α-$(Ho_2O_3)(B_2O_3)$	0.28

(2) 在测量交流磁化率的同时,外加一个直流背景磁场,即使背景场很小,也会对磁化率曲线产生明显的影响.图 9.22 是 AuFe 的实验结果,我们可以看到,只

要几十 mT 的直流场就足以使磁化率的尖峰抹平. 这一性质从另一个角度证明自旋冻结有别于一般的热力学相变. 可以简单计算一下,即使是 0.1 T 的磁场加在 $10\mu_B$ 的磁矩上,其磁场引起的势能只相当于 0.67 K 温度下的热运动动能,而图中 AuFe 的 T_f 大于 20 K,两者相差甚远. 对于反铁磁相变,至少要几个 T 的直流磁场才会对相变行为有影响. 自旋玻璃转变和反铁磁相变都会出现交流磁化率的尖峰,而加直流背景磁场就可以将二者区别开来.

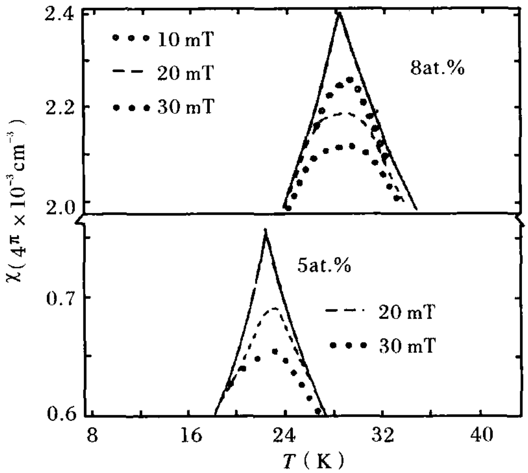


图 9.22　$Au_{1-x}Fe_x$ ($x=5$ 和 8at%) 在零场(实线)和不同外场下的磁化率变化情况

(3) 磁化率行为的另一特征是在 T_f 以下测量直流磁化率时,先冷却后加直流磁场(ZFC)与先加磁场再降温(FC)所得的结果明显不同(见图 9.23),即使所加的磁场只有十分之几 mT. 在磁场中降温所测得的磁化率 $\chi_{FC}(T<T_f)$ 值几乎是常数,而且不随等待的时间长短而变化,降温测的结果和升温测的结果一样,是可逆的. 零场冷却到 $T<T_f$ 后再加直流场,所得的值与 χ_{ac} 差不多,但随时间的推移 χ_{ZFC} 值缓慢增大. 如果测量的时间 $t\to\infty$,

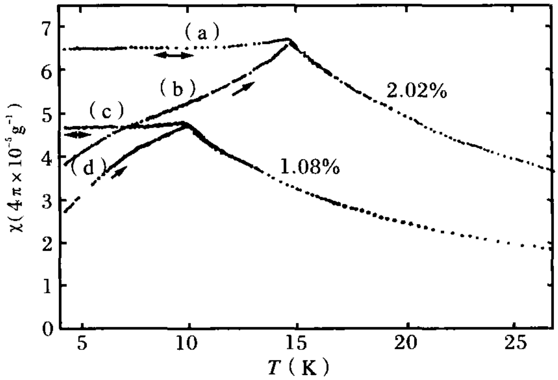


图 9.23　场冷(a 和 c)和零场冷却(b 和 d)情况下 CuMn(1 和 2at%)的磁化强度-温度关系

则 $\chi_{ZFC} \rightarrow \chi_{FC}$. 我们在后面将回答这一问题，对其原因进一步探讨.

2. 电阻

在 T_f 附近，电阻率的变化没有给出任何特征性的信息. 与比热一样，电阻率在自旋玻璃冻结过程前后有一个宽温区的缓变. 在 $T \gg T_f$ 的温度范围，电阻温度系数为负值，它反映有自由转动的局域磁矩对传导电子的散射，是 Kondo 效应的表现. 在 $T \approx T_f$ 和 $T < T_f$ 的温区，电阻温度系数为正值，即随温度降低磁散射引起的电阻部分愈来愈小，显然 Kondo 效应已经被磁矩冻结所抑制. 与电阻密切相关的一个输运性质是热电势，它在 T_f 附近也不表现出任何特征性变化. 见图 9.24.

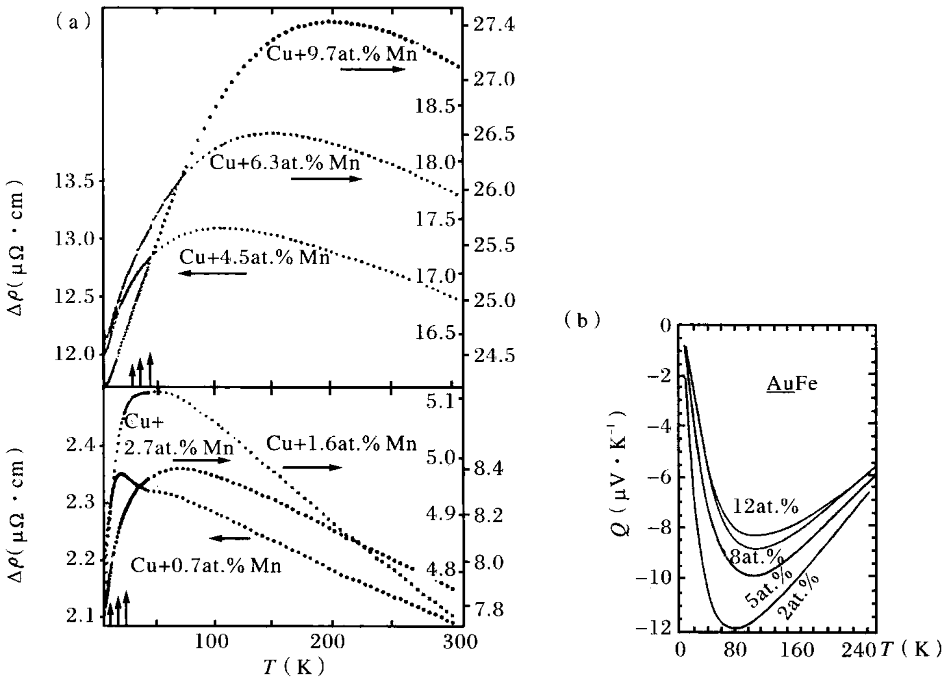


图 9.24 自旋玻璃材料的电阻(a)及热电势(b)

3. Mössbauer 效应

Mössbauer 谱是探测局域内磁场的"微观"测量手段. 最常用的办法是用 ^{56}Fe 原子作为微探针，让 ^{57}Fe 放射出的 γ 射线穿过含有微探针的样品，如果微探针所在的地方没有局域磁场，则 ^{56}Fe 对 γ 射线的吸收谱只有一个峰，反之，若有局域磁场，则谱峰分裂为 6 个. 对于铁磁物质，如纯铁，在 1040 K 从顺磁态经相变成为铁磁态. 用 Mössbauer 实验很容易观察到谱峰在这一相变温度发生变化. 现在是自旋玻

璃材料，情况又如何呢？

因为 Mössbauer 谱测量的时间常数为 10^{-7}s 只要自旋玻璃（如 AuFe 合金）磁矩相对静止的时间大于 10^{-7}s，Mössbauer 谱的精细结构将会出现，尽管磁矩冻结以后方向是无规分布的，此时局域的内场已经存在．如果说谱峰的分裂意味着冻结的开始，那么图9.25的实验结果表明，铁磁相变和自旋玻璃转变在 Mössbauer 谱的变化趋势上没有太大的差别．实际上自旋玻璃的 Mössbauer 谱转变的温度比磁化率尖峰温度大约高 20%．

Mössbauer 谱的峰宽可以推导出局域磁矩的弛豫时间．典型的自旋玻璃系统 $Au_{0.97}Fe_{0.03}$ 的平均弛豫时间 τ_M 在顺磁态时为 10^{-12}s．在远高于冻结温度时，τ_M 就开始上升，接近 T_f 时，τ_M 继续上升，低于 T_f 时 τ_M 先是上升到 10^{-7}s，继而谱线分裂，说明 $\tau_M > 10^{-7}$s．

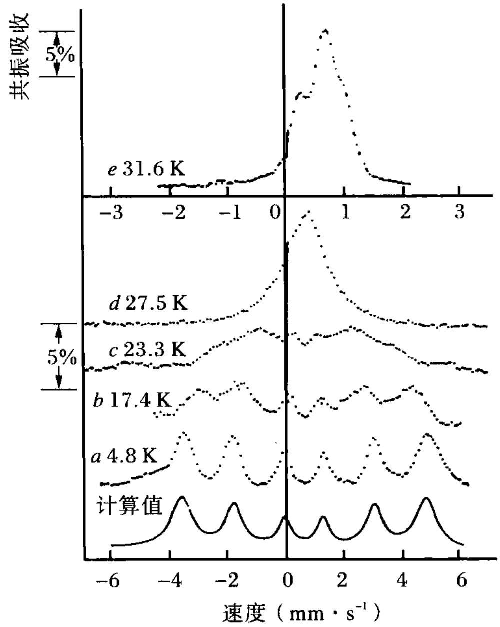


图 9.25　AuFe 合金的 Mössbauer 谱随温度的变化情况[11]

9.4.3　远低于冻结温度的实验结果

当自旋玻璃进入冻结状态以后，各局域磁矩逐渐无规地冻结在各自的方向上，

直至最低温度，它们都不会有序地排列．什么是它的基态？什么是出现在极低温度下的元激发？这是一个重要的理论问题，也是实验课题．应该看到，自旋玻璃态是一个明确的相，但它与铁磁及反铁磁不同，不是平衡状态．因而它的各种物理性质必定有它自己的特点．

测量磁化强度是探测磁矩取向分布的有用手段．没有外磁场时，磁矩取向无规分布，因而宏观磁化强度为零．加一外磁场可影响磁矩的方向，使其在一定程度上转向外场方向，于是宏观磁化强度 M 出现．当外磁场 H 较小时，$M \propto H$．我们定义 $\chi = M/H$ 为磁化率．H 大到一定程度以后，M 趋于饱和，$\chi = M/H$ 就没有意义了．实际上，无论 H 多大，自旋玻璃的各个磁矩都不可能趋向一致，达到完全的饱和．这是磁矩之间相互制约的交换作用造成在各处取向无规的内磁场抵制了外磁场的影响，而仍然保持冻结状态．

在远低于 T_f 的温度下，大的外磁场可以使自旋玻璃留下剩余磁化强度，即去除外场后 M 不为零．此时若在反方向上加一外场，再让外场回到零，就可以得到一个"磁滞回线"．这样过程的磁化曲线是在零场冷却(ZFC)后，在某一固定温度下所得，故称之为等温剩余磁化(IRM)．

Monod 等人做了一个有趣的实验[2]，见图 9.26．将CuMn 合金在磁场下冷却

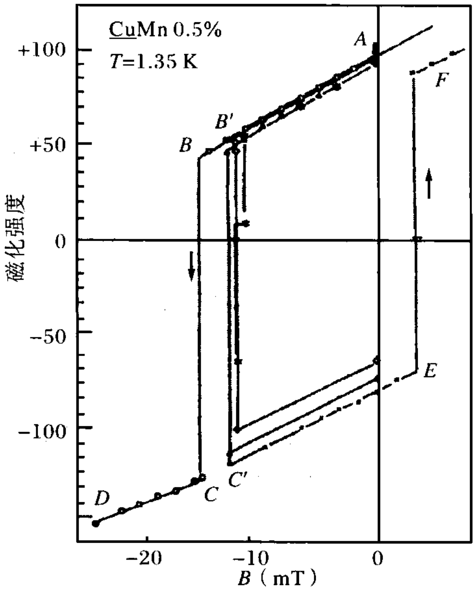


图 9.26　磁场中冷却的CuMn 表现出"开关"式的磁滞回线

到 $T \ll T_f$，再去磁场并改变方向加场，观察到一种不寻常的"磁滞回线". 我们可以作如下理解：在磁场下冷却，意味着在高于冻结温度时由于外场作用自旋玻璃系统的磁矩已经有一定倾向，冷到 T_f 以下，磁矩系统就冻结在这样的亚稳态上，获得一个"冻结磁矩". 按照前面提到的图像，此时系统落在组态相空间的某一个"谷"中，即使把外磁去掉，"冻结磁矩"(请注意，不是自发磁化)仍然保持. 在这种状态下，加一个小的反向外磁场不能改变磁矩的状态，而反向外场稍大以后，"冻结磁矩"便突然倒向，似乎有点像铁磁畴的磁矩倒向. 两者在现象上一样，但机制完全不同，后者是畴壁运动的结果，而前者自旋玻璃在磁场冷却时形成冻结磁矩，这是一种弱的单轴各向异性.

冻结状态的自旋玻璃磁化强度如此锐的开关式变化，反映某种合作性质的存在，即磁矩之间存在长的相关长度.

并不是所有的自旋玻璃都会表现出磁化强度的"开关"现象，如AuFe 场冷(FC)和零场冷却(ZFC)所得到的磁化曲线大不一样，见图 9.27.

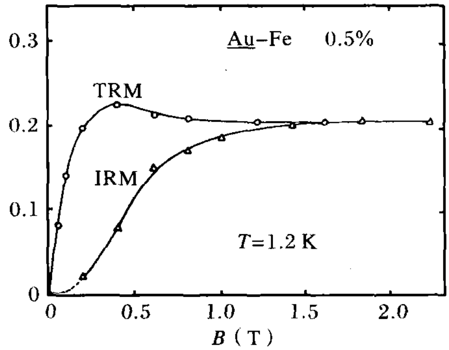


图 9.27 热剩余磁化强度(TRM)与等温剩余磁化强度(IRM)的比较

TRM 为在磁场中冷却至 T_f (5.4 K)以下；IRM 为冷却至 1.2 K 时再加磁场

9.5 自旋玻璃的动力学

自旋玻璃不同于多数磁系统，它是一个复杂体系. 由于存在铁磁相互作用和反铁磁相互作用的竞争，在某一特征温度 T_f 附近自旋磁矩逐渐冻结. 在冻结温度 T_f 以下，系统不仅发生对称破缺，而且不再满足各态遍历的条件，即同时发生遍历破缺. 此情况下，系统已不是一个平衡的系统.

在前面的章节中我们描述过系统的组态相空间. 系统冻结以后，相空间内有许多自由能的"谷地"，它们之间有"无限高"的自由能势垒. 在有限的实验时间里，系统只能限制在某一个"谷"中. 如果认为每一个谷对应一个热力学相，则系统存在着

互相不能沟通的许多热力学相.实际上相邻的谷与谷之间的势垒之所以说是“无限高”,是因为我们做实验的时间是有限的.如此说来,高与低只是一个相对的概念.假定势垒的高度有高有低,按某一种合理的分布,随着实验时间的延伸,系统有一定几率翻过相对低的势垒,进入另一些谷地,时间越长,系统能翻过的势垒越多,从而遍历的相空间范围越大,但它永远不可能达到真正的平衡.

对于一个实际的自旋玻璃系统,我们感兴趣的是它的动力学过程,而不是最终的平衡态.研究动力学特征,可以使我们更深层次地了解自旋玻璃的本质和它所代表的复杂体系的一般规律.

9.5.1　时间坐标轴上的实验窗口

一般说来,宏观物体的物理性质是用平衡态下相应物理量的统计平均来描述的.物理性质是客观存在的,但我们必须用适当的测量手段去测量它.然而各种测量手段都有它自己的特征时间尺度,并且有些测量仪器与被测物体有不可忽视的“相互作用”,从而影响客观存在的物理量.因此,测量手段也只能在一定的程度上反映所测之物理量.

对于自旋玻璃系统,由于它的非各态遍历而不能达到真正的平衡态,给问题带来了更多的复杂性.在低于冻结温度的情况下,系统处于组态相空间的某一个亚稳相内,系统的宏观性质只取决于这一亚稳相内各态的统计平均.由于随着测量时间的延长,或测量频率减小,系统遍历态的范围增大,因而不同特征时间尺度的仪器得到的信息不一样,它反映出系统在相应时间尺度内的特征激发或弛豫过程.

研究自旋玻璃动力学可有若干实验手段,在时间坐标上,每一种实验技术给出一个窗口,有几个量级的宽度.综合应用各种实验手段,可以覆盖从 10^{-13}秒到数天的范围,见图 9.28.

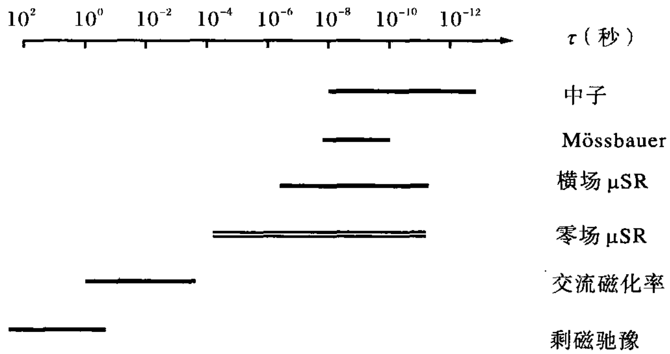


图 9.28　研究自旋玻璃动力学各种实验手段的时间窗口

1. 交流磁化率测量

交流磁化率是反映自旋玻璃动力学性质的一种常用而且较有效的方法.它的测量频率窗口从 $1 \cdot s^{-1} \sim 10^4 \cdot s^{-1}$.磁化率的尖峰表明自旋玻璃的冻结,而冻结温度又是测量频率的函数,即 $T_f = T_f(\omega)$.图 9.29 是 $Pt_{1-x}Mn_x$($x = 0.025$)的交流磁化率在不同频率的测量结果.尖峰温度随着频率的增加而上升.

定性地讲,交流磁化率是样品中磁矩随着外磁场转动所引起.在冻结温度以上,各磁矩自由转动,磁化率遵从居里-外斯定律.接近 T_f 时,磁矩之间的相互作用使各磁矩转动时需克服一个位垒.由于磁矩无序分布的特点,位垒不是常数,而有一个分布范围.若在温度 T,某一磁矩需要克服的位垒为 Δ,则它的弛豫时间 $\tau = \tau_0 \exp(\Delta / k_B T)$.实际上,$\Delta$ 也是 T 的函数,随温度的降低而急剧增大.

在某固定温度 T,位垒的分布范围对应弛豫时间的分布范围.设分布函数为 $g(\omega)$,测量频率为 ω_1,那么只有 $1/\tau > \omega_1$ 的那些磁矩才对交流磁化率有贡献.从图 9.29 右上角插图清楚地看出,频率越高,有贡献的阴影部分越小,因而磁化率也越小.

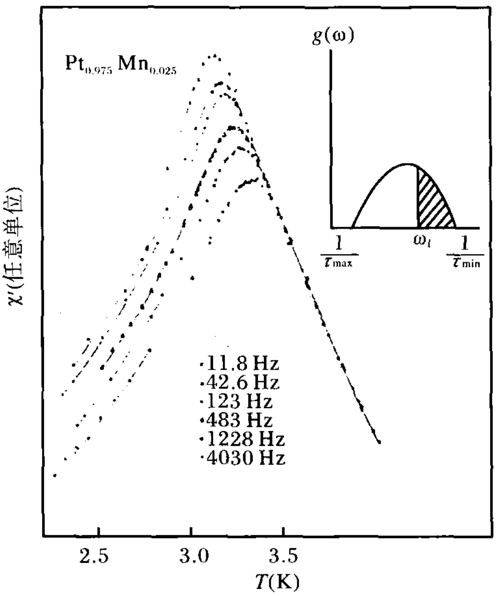


图 9.29 $Pt_{1-x}Mn_x$ 合金($x = 0.025$)的磁化率尖峰温度随测量频率而变化的情况

$Eu_xSr_{1-x}S$ 的交流磁化率是另一个很有意思的例子.当 x 只有 0.05 时,样品不存在自旋玻璃转变,但由于磁性原子 Eu 浓度的涨落,在样品内存在许多小的 Eu

磁矩集团.该样品的直流磁化率完全按照居里-外斯定律,而交流磁化率出现两处极大值,反映了样品中局部的相互作用,见图 9.30[15].两个极大值都发生在极低温(mK)下,较高温度的峰对应磁集团内部的冻结,而较低温度峰则是对应集团之间的相互作用,尽管这些相互作用很弱.

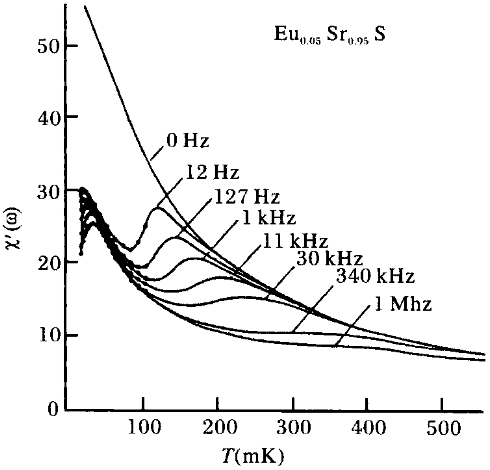


图 9.30 $Eu_{0.05}Sr_{0.95}S$ **在极低温范围的交流磁化率**

图中所标数字为测量频率

2. Mössbauer 效应

Mössbauer 测量的频率窗口在交流磁化率与中子散射之间,约 $10^8\ s^{-1}$.它的缺点是频率不能连续改变,优点是能直接测出样品的内磁场分布,从而对磁有序状态的分析给出微观的信息.

图 9.25 是AuFe 合金(自旋玻璃)在不同温度下的 Mössbauer 谱.高于 23 K,只有一个谱峰,说明内场为零,完全顺磁态.低于 23 K 时,谱分裂为 6 峰,反映冻结后局域内磁场的存在.从谱的形状可算出内场的分布.并且从温度对谱的影响看出自旋冻结的过程.

Mössbauer 测量的时间常数为 10^{-7}秒,凡是弛豫时间比 10^{-7}秒长的过程,它都认为是"静态"的.所以它不能真正区分真正静态与变化较慢的动态过程,可类比为快门 10^{-7}秒的高速摄影.

3. 中子散射

中子散射的频率窗口为 $10^{10}s^{-1}$～$10^{13}s^{-1}$.传统的中子散射实验不能区分真正

的冻结与弛豫时间大于 10^{-10}s 的过程，而用"中子自旋回波"的方法可以向低频范围大大地延伸，直接测量自旋相关函数 $\langle S_q(0)\cdot S_q(t)\rangle$ 与时间 t 的关系. 定性地理解，自旋关联函数表示经过时间 t 以后自旋仍然停留在原方向上的几率. 图 9.31是CuMn 的测量结果. 在 5 K，关联函数几乎与频率无关，反映此温度下自旋基本上冻结. 在 100 K，关联函数从 1 到 0 的变化频率在 10^{-12}s，反映自旋的涨落频率为$10^{12}\cdot s^{-1}$左右. 从中子自旋回波实验看出，在冻结温度以上磁矩之间的相互作用就已经对系统的动力学行为产生较大的影响.

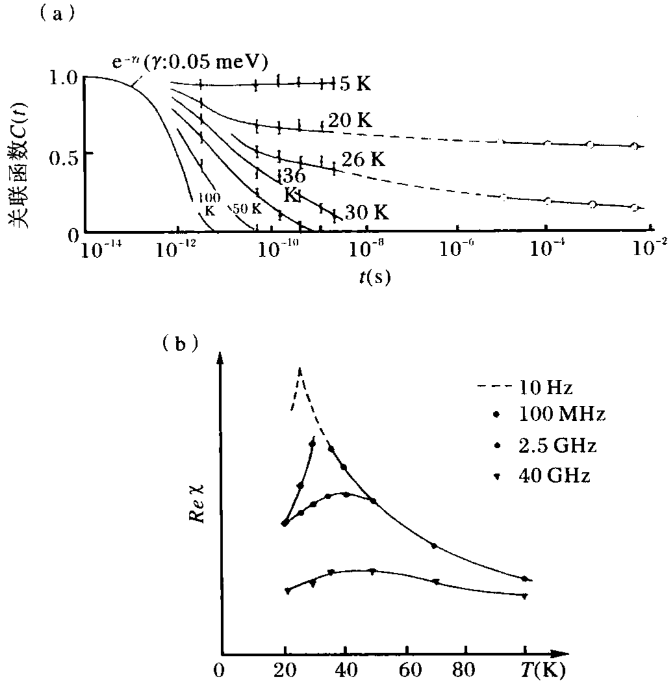


图 9.31

(a) 用中子自旋回波测出的自旋关联函数与时间的关系；图右端是交流磁化率测量结果[6]；(b) 用交流磁化率和中子自旋回波方法测出的磁化率 χ 与温度的关系

4. *μ 介子自旋转动*

μ 介子的运动方向与它的自旋方向之间有本征的关联，导致它衰变时放出的电子和正电子的角分布为非对称. 利用这一现象可以探测自旋玻璃的内磁场分布，其原理如下：在磁场中 μ 介子的自旋方向发生进动，从而衰变谱的角分布也随之转

动，当自旋玻璃冻结时，内场开始出现，从测量数据的分析就能反映出这一变化. 见图 9.32[17].

μ 介子实验的频率窗口由它的寿命决定(2.2 μs).

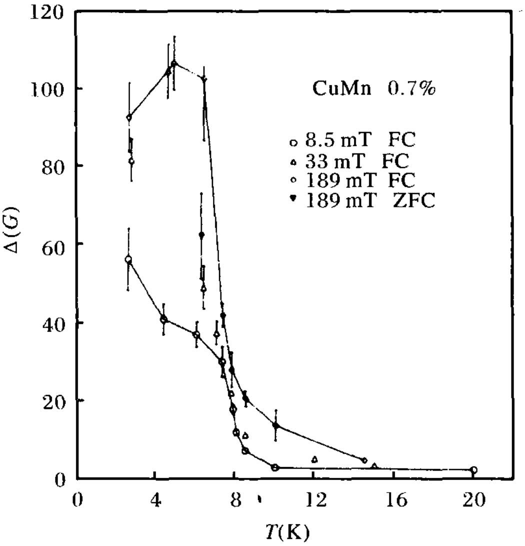


图 9.32 μSR 测量值在冻结温度附近的变化

9.5.2 时效

时效是非平衡系统的基本现象. 自旋玻璃的时效是指样品的物理测量结果依赖于温度和磁场以及其他外参量(如压强等)的历史过程. 在冻结温度以下，当温度或磁场改变时，自旋系统在组态相空间的自由能地形图随之改变，有时是相当大的改变. 自由能在相空间各点的相对大小变化以后，必然引起整个自旋系统组态的演变. 由于在相空间内许多位垒的存在，这一演变不可能立即完成，而是逐渐进行，演变的程度与时间长度有关. 研究在温度和磁场改变以后自旋系统组态的演变，以及演变的后果对系统宏观性质的影响，就是自旋玻璃动力学涉及的内容.

研究自旋玻璃动力学的实验方法主要有三种：① 磁化强度的弛豫过程② 交流磁化率测量③ 磁涨落谱(即磁噪声).

1. 样品的自旋磁矩组态在等待时间 t_w 内的演变

自旋玻璃的磁化弛豫实验是这样进行的：将样品在磁场 H 中冷却至 T_f 以下某一温度，等待一段时间 t_w，温度保持不变. 然后去掉磁场，测量磁化强度 M 随测

量时间 t 的弛豫过程 $M(t)$. 见图 9.33.

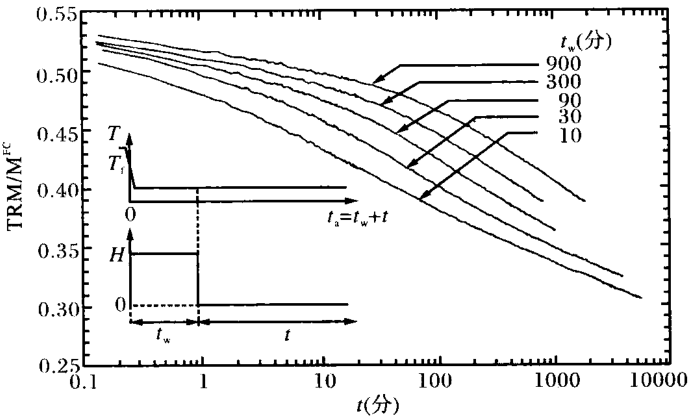


图 9.33　等待时间对场冷磁化弛豫曲线的影响

样品为 $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$，在 15×10^{-4} T 磁场中冷却到 $0.6T_g=10$ K

当样品从高温降到冻结温度以下，时效便开始，时效的时间包括等待时间和测量时间，即 $t_a=t_w+t$. 由于时效的过程是很慢的，因此时间轴往往采用对数坐标. 从图 9.33 的实验结果看到，t_w 的长短对磁场去掉后的弛豫过程影响很大，这反映在 t_w 时间内自旋系统的组态在演变，而演变的效果在测量时间中明显地表现出来. t_W 愈长，等待时间的影响愈大[18]. 我们在前一节讨论交流磁化率或磁化强度与频率或温度的关系时，并没有考虑到时效的影响，这是因为在那些实验中，$t\ll t_w$ $\left(\text{在交流测量的情况 } t=\frac{1}{\omega}\right)$，弛豫尚不明显. 这种情况是接近于平衡动力学的稳态极限(stationary limit). 一般的时效属于非稳态动力学过程.

磁场中冷却(FC)后再去掉磁场时所测量的磁场强度随时间的变化，叫做剩余磁化强度(TRM). 我们说在等待时间中自旋玻璃在演变，也发生在样品在零场中从高温冷却到冻结温度以下的某一温度后，保持温度不变的情况(即等待时间中)，自旋系统的组态在没有磁场的情况下同样在不断地演变，演变的“速率”与磁场中冷却的情况一样. 下面介绍一个有趣的“镜像实验”.

与 TRM 的测量相对应，让样品在零场中冷却(ZFC)至冻结温度以下，等待 t_w 时间，再加磁场，测量磁化强度与时间的关系，如果 TRM 和 ZFC 的测量温度一样，等待时间一样，所加磁场也一样，则 TRM 和 ZFC 两条 $M(t)$-t 曲线完全镜像对称，见图 9.34.

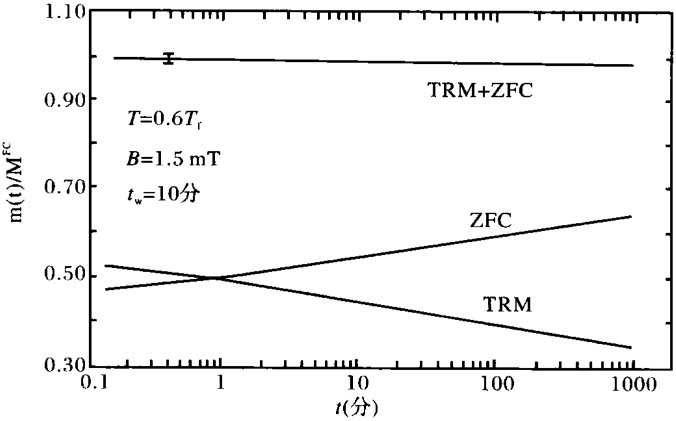


图 9.34　相同等待时间情况下，场冷却后去磁场(TRM)与零场冷却后加磁场(ZFC)两条磁化弛豫曲线为镜像对称

从上述镜像实验看出，自旋玻璃系统的动力学性质从本质上讲不是由于外加磁场的影响，而是自旋玻璃本身的磁结构特点所决定. 加一个小的磁场，或改变磁场的大小，只是探测系统在一定的时间内时效演变的手段.

2. 短时间升温过程对时效的影响

自旋玻璃在磁场中冷却后包括等待时间 t_w 和测量时间 t 两部分，得到 TRM 曲线. 如果我们把等待时间分成两段：$t_w = t_{w_1} + t_{w_2}$，中间插一个短时间加热，使样品从 T_0 升到 $T_0 + \Delta T$. 见图 9.35. 令 $t_{w_1} = 970$ min，$t_{w_2} = 30$ min，中间加热时间为

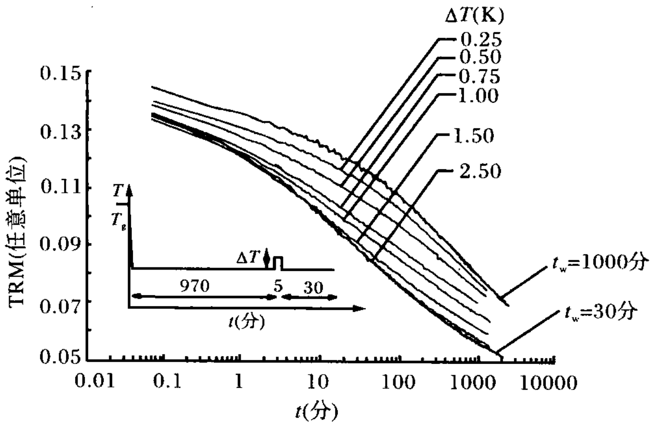


图 9.35　等待时间中短时间升温 ΔT 对时效的影响

5 min. 控制不同的加热功率，分别使样品升温 ΔT 从 0.25 K 至 2.5 K. 升温后的温度 $T_0+\Delta T$ 仍远低于冻结温度 $T_f=16.7$ K.

为了比较，图中画出 $t_w=1000$ min 和 $t_w=30$ min 的两条实验曲线.

我们清楚地看到，ΔT 最小的曲线靠近 $t_w=1000$ min(即中间没有再加热)的情况. 而 ΔT 最大的曲线则靠近 $t_w=30$ min 的曲线. 也就是说中间短时间升温到一定程度，把前面 $t_{w_1}=970$ min 这样长时间的效果"擦洗"掉，样品的时效重新开始.

进一步分析上述实验结果可以得到中间加热过程所引起效果更一般的规律. 当 ΔT 最小时，曲线左端有明显小的偏离而右端又更靠近 $t_w=1000$ min 的曲线. 当 ΔT 最大时实验曲线左端基本上与 $t_w=30$ min 的曲线重合，但右端却又明显分开，应该说有向 $t_w=1000$ min曲线靠近的趋势. 这两种极端情况都说明一点，即再加热的扰动在 t_w 后一段时间内对弛豫过程影响较大，而很长时间以后影响逐渐减弱，最后终将靠近 $\Delta T=0$(即 $t_w=1000$ min)的曲线.

3. 正温度变化和负温度变化引起效果的非对称性

如果在 t_w 中插入一个降温过程，会有什么样的影响？图 9.36 是负温度变化的实验结果. 把等待时间分成三部分：$t_w=t_{w_1}+t_{w_2}+t_{w_3}$，$t_{w_1}=t_{w_3}=15$ min，在 t_{w_2} 时间内样品降温 ΔT. $T_0=0.72T_f=12$ K. 为了比较，首先在 $T_0=12$ K 温度下做出 $t_w=1000$ min，100 min，30 min 和 10 min 的 TRM 实验曲线.

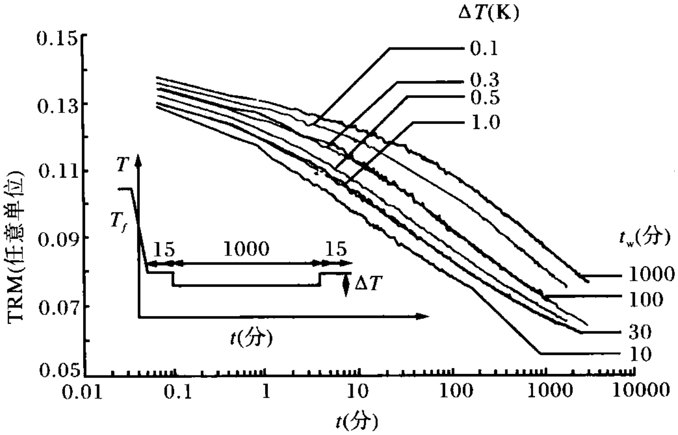


图 9.36 等待时间中的负温度循环对时效的影响

我们看到，$\Delta T=0.1$ K 的磁化弛豫曲线与 $t_w=1000$ min 的曲线差别不大，然而当 $\Delta T=1$ K 时，TRM 曲线和 $t_w=30$ min 的结果重合，这就是说在 11 K 停留

1000 min 对弛豫过程没有什么影响，最后 15 min 在 12 K 的等待过程把中间 1000 min 的效果“擦洗”掉了. 再看 $\Delta T = 0.3$ K 的曲线，基本上在 $t_w = 100$ min 的曲线上. 这意味着在 $T = 11.7$ K 等待 1000 min 等效于在 12 K 下等待 70 min 的效果.

4. 亚稳态的分叉

为了解释上述在时效过程中正温度变化和负温度变化截然不同的效果，让我们先分析一下自旋玻璃系统相空间自由能地形图随温度改变而急剧变化的情况.

时效现象是系统在大量亚稳态之间演变的结果. 当系统降温到 T_f 以下，落在相空间某一个亚稳态后，由于周围的位垒有一定高度，系统需要一个相应的等待时间越过位垒而扩大系统在相空间遍历的范围，等待时间越长，系统可能遍历的相空间越大.

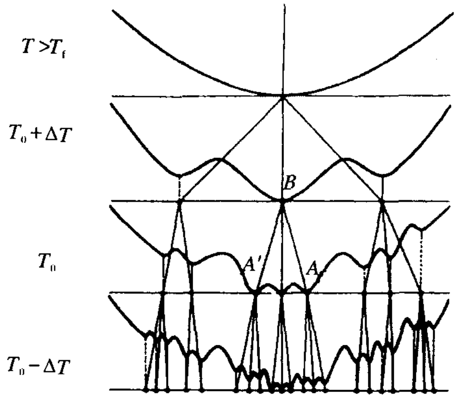


图 9.37　自由能地形图随温度的变化

然而相空间中系统的自由能地形图随温度急剧变化. 当温度下降时，原来在一个亚稳态内(即地形图中的一个谷地内)的某些地方又出现新的位垒，于是一个亚稳态又被许多新的亚稳态所代替，这就是亚稳态的分叉，见图 9.37. 若样品回到原来的温度，这些新的亚稳态则又恢复为原来的一个亚稳态.

图 9.37 形象地描述了几个温度的局部自由能图. 在 $T>T_f$ 的温度范围，系统只有一个稳定态，也称平衡相，是各态遍历的.

$T<T_f$ 时，在相空间中系统的状态分叉成大量亚稳态，或看做亚稳相. 系统在每个亚稳相的相空间内是各态遍历的.

系统从 $T = T_0 + \Delta T$ 降到 $T = T_0$ 时，前者的每一个“大”亚稳态分叉成后者的若干“小”亚稳态，从 T_0 再降到 $T_0 - \Delta T$ 时，“小”亚稳态又分叉成更多的“更小”亚稳态，这里所谓“大、小”只是相对而言，其实再小的亚稳态也包含着大量的微观态.

现在我们可以定性解释正温变化和负温变化引起效果的非对称性.

先分析正温变化的情况. 如图 9.33 所示，样品在磁场中降温到 T_f 以下，等待 970 min，在这段时间内磁矩系统在 T_0 的某一个“小”亚稳态上演变. 在再加热温升 ΔT 后，系统进入 $T + \Delta T$ 的某一个亚稳态. 若 ΔT 足够大(如 $\Delta T = 2.5$ K)，当温度再回到 T_0 时，系统一般不可能找到原来的“小”亚稳态，而落入另一个“小”亚稳态. 这样，前面 970 min 的演变效果就被“遗忘”或被“擦洗”掉. TRM 只表现出最后 $t_{w_2} = 30$ min 的“等待”效果.

在负温度变化的情况是另一种效果，见图 9.37. 当样品从 T_0 到 $T_0-\Delta T$ 时，磁矩系统从“小”亚稳态落入 $T_0-\Delta T$ 的一个“更小”亚稳态，在这里演变. 而样品回到 T_0 时，系统肯定也回到原来的“小”亚稳态中. 只要 ΔT 足够大，系统在“更小”亚稳态的演变效果，不会对回到“小”亚稳态后有明显影响，于是 TRM 曲线主要由 t_{w_1} 和 t_{w_3} 这两段时间决定，所以和 $t_w=30$ min 的曲线重合.

5. 用交流磁化率直接反映在等待时间内系统的演变

前面几节描述了 TRM 曲线取决于等待时间的长短以及在等待时间内温度和磁场的历史状况. 实际上，时效过程分两个阶段，$t_a=t_w+t$. 在测量时间 t 的阶段，用磁化强度弛豫曲线 TRM 来观察时效. 在等待时间 t_w 内则可用交流磁化率的虚部 χ''来观察时效过程.

用一个频率为 ω 的小交流磁场加在自旋玻璃样品上，激发磁矩系统做周期性运动. χ''则反映在一个周期中能量的耗散.

在交流测量的情况，观察时间(或称测量时间) $t=\dfrac{1}{\omega}$，是不变的. 按定义 $t_a=t_w+t$，χ''只是反映在等待时间内磁系统的内部状态及其演变过程. 当样品在零场中降温至 $T_0<T_f$ 时，χ''一开始较大，随后衰减，经过较长时间才趋于某一稳定值.

在用 χ''反映自旋玻璃动力学特征时，χ''值与两个独立的变量有关，$\chi''=\chi''(\omega, t_a)$. 图 9.38 是 $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ 的实验结果. 测量了两个频率的 χ''-t_a 曲线，频率分

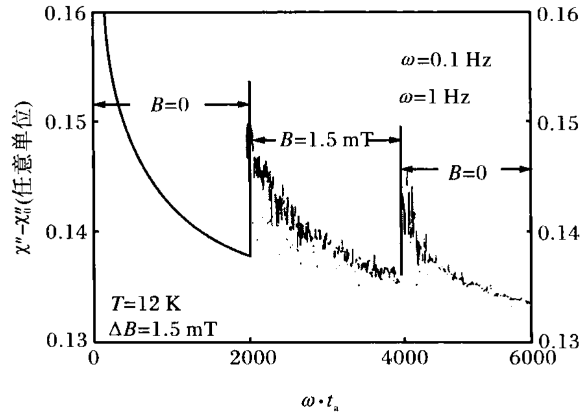


图 9.38 $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ **在时效过程中** χ''**随时间变化情况**

若以 ωt_a 为横坐标，未加磁场以前两条不同频率的测量曲线重合[19]

别为 0.1 Hz 和 1 Hz. 若用 ωt_a 为横坐标，则两条曲线重合在一起. 变化磁场时，两曲线分开.

用绝缘体自旋玻璃材料做交流磁化率测量更好，频率可以很高，而金属样品在高频情况不可避免有涡流产生.

无论是金属样品还是绝缘体样品，它们的时效规律是一致的；即 ω 愈小，需要愈长的时间才达到同样的弛豫程度. 对很小的 ω，χ''需要几十小时甚至若干天才能趋于稳定值. 反之，对较高频率($\omega>10$ Hz)，时效过程很快；χ''迅速达到稳定值.

6. 温度循环实验

当样品的温度突然变化时，由于亚稳态的分叉，磁矩系统的结构立即发生较大的扰动，这一扰动没有立刻表现在磁化强度的明显变化上，但 χ''却有强烈地反应. 无论样品的温度上升或下降，χ''总是立即变大，而后随着磁矩系统的结构通过时效而趋于稳定，χ''逐渐减小而达到某一常数. 图 9.39 的实验结果反映了这一普遍现象. 外加交流磁场的频率 $\omega=0.01$ Hz，磁场幅值很小，仅 1 μT～10 μT. 当样品温度从冻结温度以上降到 $T_0=12$ K 时，等待 t_{w_1} 时间，把温度降到 10 K($\Delta T=2$ K)，再等待 t_{w_2} 时间，此时再升温回到 12 K，继续等待 t_{w_3} 时间. 在整个等待时间 χ''的变化过程如图 9.39 所示，出现了非常奇妙的现象：若把 t_{w_2} 时间间隔内的 χ''曲线拿掉，t_{w_1} 和 t_{w_3} 两段曲线正好接上，似乎 t_{w_2} 这段时间的时效效果在 t_{w_3} 中完全被遗忘，而 t_{w_3} 一开始只记住 t_{w_1} 末端的结果，并在 12 K 温度下接着完成时效过程.

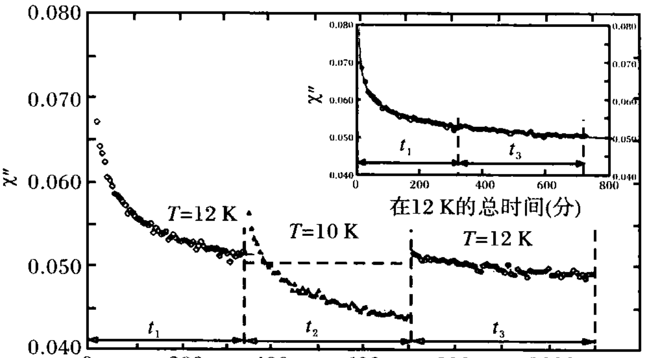


图9.39　负温度循环($0.72T_g\rightarrow0.60T_g\rightarrow0.72T_g$)对 χ''的影响

反之，若在 t_{w_2} 阶段温度从 8 K 升到 9.5 K，再回到 8 K，见图 9.40，上述记忆行为则不复存在[19].

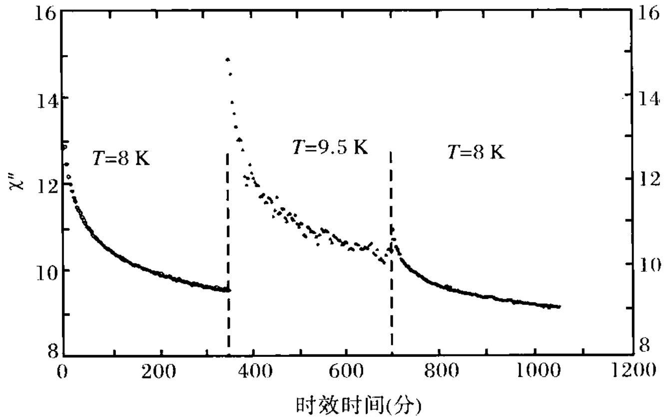


图 9.40 正温度循环对 $\chi''(f=0.1\ \text{Hz})$ 的影响

在温度循环实验中的时效记忆行为可以像前面讨论过的一样，用亚稳态分叉的图像来解释. 在冻结温度以下的某一温度 T_0，系统落在图 9.37 中 T_0 的某一亚稳态 A，负温度变化时，系统处于 $(T_0-\Delta T)$ 自由能曲线中属于 A 态的某一"小"亚稳态，温度回到 T_0 后，系统必然回到原亚稳态 A，因而有记忆. 但正温度循环就不一样，当温度升高时，系统进入 $(T_0+\Delta T)$ 的"大"亚稳态 B，温度回到 T_0 后，系统一般不可能正好落在 A 态，而落在"属于"B 态的另一个 A′态，因而原来在 A 态的时效结果便和新的 A' 态无关了，时效重新开始.

7. *磁场循环实验*

当样品处于冻结状态时，外加直流磁场的变化将会引起宏观磁化强度的渐变过程. 在磁场变化一个循环时，交流磁化率 χ'' 的测量能给出什么样的微观信息呢？

磁场变化时温度并未变化. 因此，改变外加磁场也造成系统在相空间的自由能"地形图"的剧烈改变，磁场会使地形"倾斜"，使得原来处于某一亚稳态的系统向邻近的亚稳态演变，从图 9.41 的实验结果看出，每当外磁场变化一次，自由能"地形图"就换一种"倾斜"的方式，系统中的磁矩便需要重新调整它们的取向，在这"动荡"的时刻，χ'' 陡然增加，随后 χ'' 慢慢趋于某一定值，即磁矩系统落入新的亚稳态，χ'' 即不再改变. 无论增大磁场，或者减小磁场，都会引起磁矩系统的一次动荡，χ'' 立即上升，然后再衰减到某一值. 负磁场循环与正磁场循环的表现是同样的，这点与温度循环截然不同.

8. *在 $t\approx t_w$ 处 M-$\lg t$ 曲线有一拐点*

时效现象表明自旋玻璃在低温下不是平衡态. 在等待时间 t_w 内，自旋系统组态在不断演变，演变的结果对 t_w 后测量的磁化强度 M 的弛豫过程的快慢，有决定

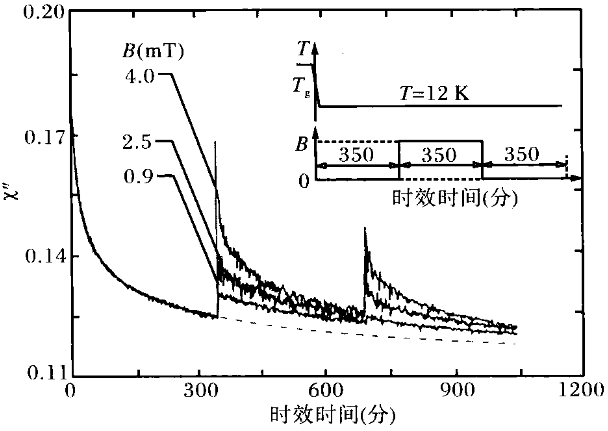


图 9.41 突然改变磁场对 χ''的影响

性影响，t_w 愈长则弛豫愈慢. 在半对数坐标上，弛豫曲线 M -lg$t$ 有一个拐点，发生在 $t\approx t_w$ 的时刻附近. 见图 9.42 中箭头所示.

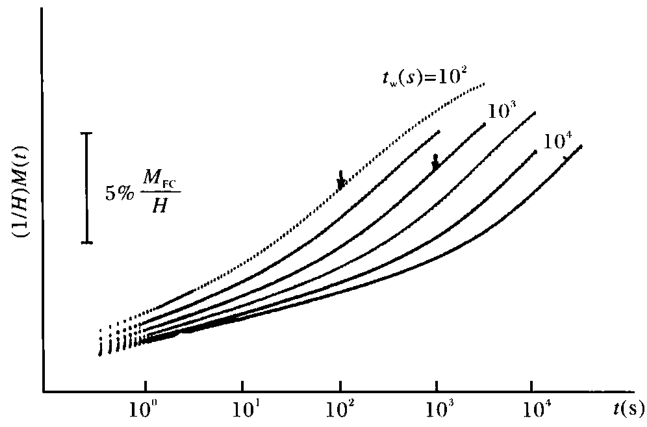


图 9.42 M -lg$t$ 曲线上的拐点(箭头所示)

时效现象的本质是系统内存在无序和阻挫，整个系统状态的变化包含着在微观尺度上需要克服大量的位垒. 因此实际复杂系统的弛豫过程总是比指数规律慢，它不能对应单一的特征响应时间 τ，τ 也称为弛豫时间. 自旋玻璃是复杂系统的典型代表，系统的弛豫时间也应表示为某种分布 $g_{t_w}(\tau)$. 等待时间 t_w 的长短对弛豫快慢有影响，因而 $g(\tau)$与 t_w 有关.

在测量过程中，约化磁化强度为

$$m_{t_w}(t)=\frac{M(t+t_w,t_w)}{M_{FC}}=\int_{\tau_0}^{\infty}g_{t_w}(\tau)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)d\tau.$$

式中 $\tau_0\approx10^{-2}$ s，$M(t+t_w,t_w)$为 ZFC 或 TRM 实验值，$M_{FC}(t+t_w)$为磁场中冷却样品在 $t+t_w$ 时刻 M 的值.

将上式对 $\lg t$ 微商，得到 $g_{t_w}(\tau)$

$$\frac{dm_{t_w}(t)}{d\lg t}=-\int_{\tau_0}^{\infty}g_{t_w}(\tau)\cdot\frac{t}{\tau}\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)d\tau.$$

从因子$\frac{t}{\tau}\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$看，$t=\tau$ 处附近有极大值，相对应在测量结果中，$\frac{dm_{t_w}(t)}{d\lg t}$在 $t\approx t_w$ 处为极大值，在 $t=t_w$ 两侧，微商值缓慢减小，$\frac{dm}{d\lg t}$-t 曲线像一个钟型，这也是 $g_{t_w}(\tau)$的型式. 有趣的是，若以 $\lg\left(\frac{t}{t_w}\right)$为横坐标，各种 t_w 的弛豫曲线就靠在一条曲线上了. 见图 9.43和图 9.44.

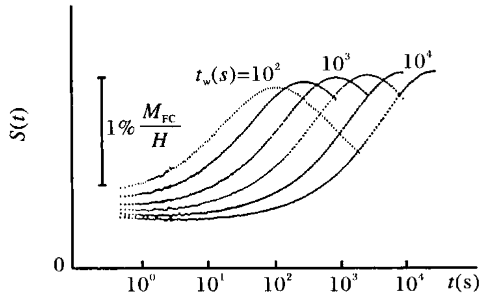


图 9.43　磁化弛豫过程中 $s(t)=\frac{dm_{t_w}(t)}{d\lg t}$ 在 $t=t_0$ 处为极大值[20]

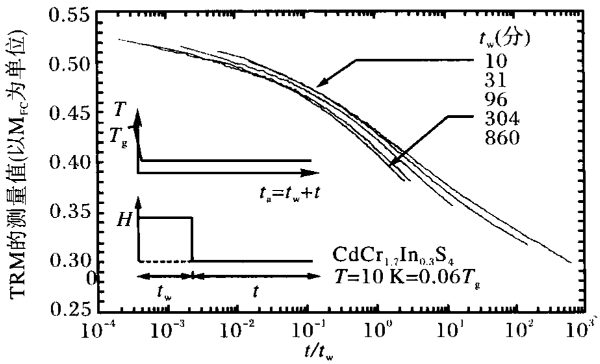


图 9.44　若以 $\lg\frac{t}{t_w}$为横坐标，不同等待时间的剩磁磁化弛豫曲线几乎靠在一起[28]

9.6 再入自旋玻璃

9.6.1 再入现象

当磁合金中的磁杂质浓度到达沟通极限以后，合金在某一温度 T_c（或 T_N）之下，出现铁磁（或反铁磁）长程序．有趣的是在顺磁→铁磁（或反铁磁）相变后，又在更低的温度 T_f 之下发生自旋玻璃转变，这就是所谓“再入现象”．在这个成分合金内形成的自旋玻璃叫做“再入自旋玻璃”．从高温到低温的过程中系统经历两次相变，第一次是从磁无序状态变为磁的长程有序，第二次又从磁有序变为冻结状态的磁无序．所谓“再入”是在这个意义上讲的．然而，自旋玻璃的无序与顺磁的无序又有本质的差别．从热力学的角度看，系统在自旋玻璃态的总熵应该比铁磁态（或反铁磁态）降低，那为什么磁无序态（自旋玻璃）比磁有序态的熵还降低了？这确实是一个复杂的问题．

再入现象是普遍存在的，现已在不少合金或化合物系统中测量出两次转变，如 AuFe，FeCr，NiMn，AlFe，$(PdFe)_{1-x}Mn_x$，(EuSr)Te，(EuSr)As，非晶 α-FeNi，α-FeMn，α-ZrFe 等．图 9.45 是几个典型具有再入现象的相图．

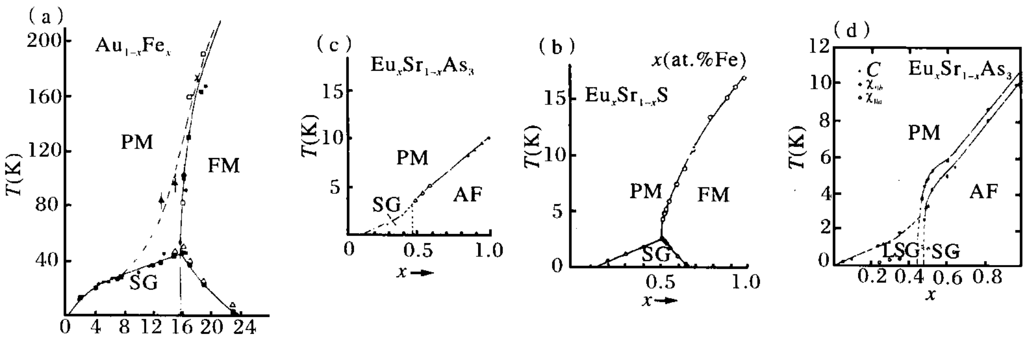


图 9.45 几种自旋玻璃系统的相图

两次转变的确定可有不同的方法，比较直观的方法是测量样品的比热或磁化率．图 9.46 是AuFe 的测量曲线，明显地看到在 T_c 和 T_f 处的两次弯折．

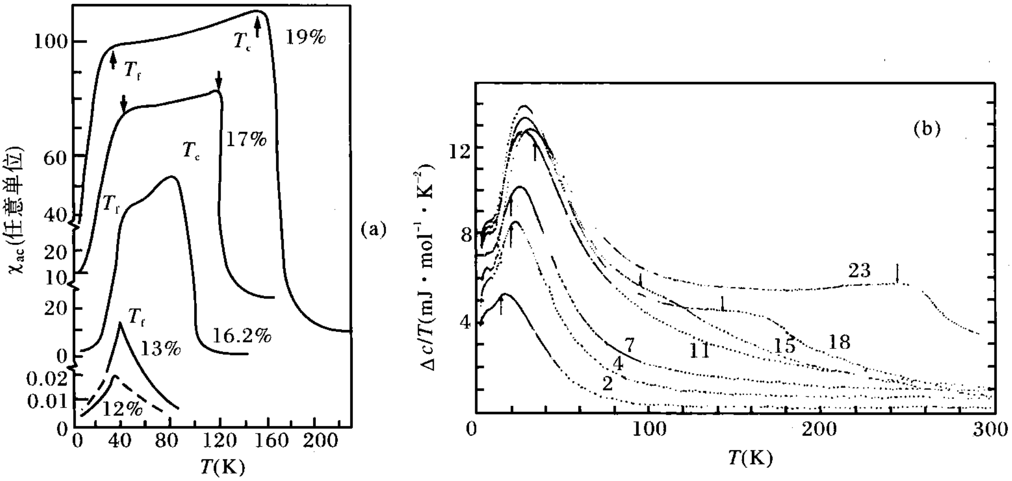


图 9.46　AuFe 的磁化率(a)和比热(b)曲线

高温端转折为铁磁相变 T_c，低温端转折为自旋玻璃转变 T_f.(b)中 Δc 为 $Au_{1-x}Fe_x$ 与 $Au_{1-x}Ni_x$ 的比热之差[21,22]

9.6.2　磁有序状态与 Arrott 图

为确定某些样品的铁磁态，在实验上有一个方便的办法，就是测量各种温度下的磁化强度 M 与外磁场 H 的关系. 取 M^2 为纵坐标，H/M 为横坐标，则得到相对于各个温度的一组 M^2-H/M 关系线. 在居里点附近，这些线基本上是直线. 当 $T=T_c$ 时，直线通过坐标原点，而 $T<T_c$ 时，直线外推到 $H=0$ 交于纵坐标某一正值，意味着有自发磁化. 这种作图方法是由 Arrott, A. 提出的，叫Arrott图，见图 9.47.

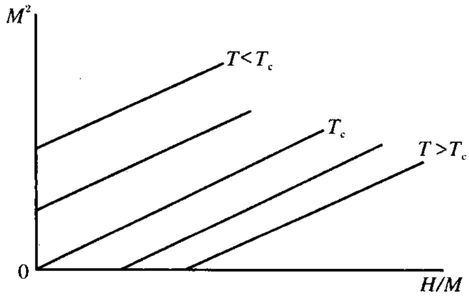


图 9.47　Arrott 作图法

为了确定样品处于长程有序的铁磁(或反铁磁)状态，除了上述 Arrott 图方法以外，还可以用中子散射方法看看有没有磁的 Bragg 散射，或者用 Mössbauer 谱确定有没有内磁场.

由于具体材料中磁状态的复杂性和各种测量方法的局限性，给实验者分析和判断样品的磁相变造成不少困惑. 理想情况下，Arrott 图是不同温度下的一条条直

线，它主要用于弱铁磁系统，但实验上经常得到的直线在 $H\to 0$ 的一端转弯. 周期排列的磁杂质，可以得到中子的 Bragg 散射，它无疑反映长程磁有序的存在，但得不到 Bragg 散射只能说明磁杂质不是周期排列的，这并不肯定没有磁的长程序. Mössbauer 谱的分裂说明有局部内磁场，但除了铁磁系统有内磁场外，自旋玻璃冻结状态也造成局部的内磁场，只不过前者内磁场是均匀的，而后者内磁场无论从方向上还是从大小上都是混乱的，它符合某种分布.

实验方法的局限性加上样品磁状态的复杂性，使得人们至今对再入现象没有清楚的认识.

9.6.3　形成再入自旋玻璃的几种模型

对出现双转变的磁合金样品，其较高温度的转变是从顺磁到铁磁（或反铁磁）的相变，这一点共识大家都不怀疑. 此类样品中磁杂质浓度已超过沟通极限，磁杂质之间直接耦合形成"无限大"磁集团，具有长程有序是很自然的，较低温度的转变，可能有三种解释.

(1) 在 T_c 以下样品分成两部分：一部分是无限大磁集团，在从 T_c 到最低温度一直保持长程磁有序，对 T_f 附近的转变没有贡献；另一部分是剩余的大小不等的磁集团，在 T_f 附近通过 RKKY 相互作用而发生冻结过程，只有这一部分磁集团对第二次转变负责.

(2) 用海森堡自旋玻璃的平均场得出，系统在 T_c 以下产生了共线的铁磁相，但在 T_f 以下每个自旋的横向分量随机地冻结在 xy 平面上. 这样一个系统可以看做在 z 方向纵向的铁磁性，而在 xy 平面上是自旋玻璃态.

(3) 整个样品从铁磁（或反铁磁）态，全部转为自旋玻璃冻结状态，其微观图像如下：

由于磁性原子浓度的涨落，自旋之间的相互作用是一个分布. 相互作用强的区域率先相变，形成铁磁区，随着温度的下降，铁磁区不断扩大，但它又不同于通常的均匀铁磁体，尽管在总的成为铁磁状态的情况下，反铁磁相互作用依然存在，受挫一直在起作用，只是还比较弱. 在更低的温度下，原来较弱的相互作用开始起作用，这使受挫逐渐加强. 当受挫的程序足够强时，变为自旋玻璃的无序冻结状态比磁的长程有序排列使系统的自由能降低，于是整个样品呈自旋玻璃状态，长程序消失.

研究 CrFeMn 系统的 Mössbauer 实验结果表明它更符合第三种模型.

不同的实验者根据不同的实验结果给出不同的解释，各有各的道理，但谁也没有非常充分的论据. 然而"再入现象"是自旋玻璃的重要特征之一，把它的本质搞清楚是十分有意义的事，这就需要过细的实验工作和深入的机理研究.

9.6.4 CrFeMn 合金磁阻曲线的启示

$Cr_{75}(Fe_xMn_{1-x})_{25}$合金是一种较为复杂的自旋玻璃系统，徐未名等人对该合金进行了低温特性和 Mössbauer 谱的研究[23,24]. 对于 Fe 含量较少的样品，在降温过程中先出现部分反铁磁相，再变为反铁磁相与铁磁相的混合体，最后进入"再入自旋玻璃"状态，历经三次相变过程. 对于 Fe 含量较多的样品，则先出现部分铁磁相与顺磁背底共存，在更低温下转变为再入自旋玻璃，见图 9.48.

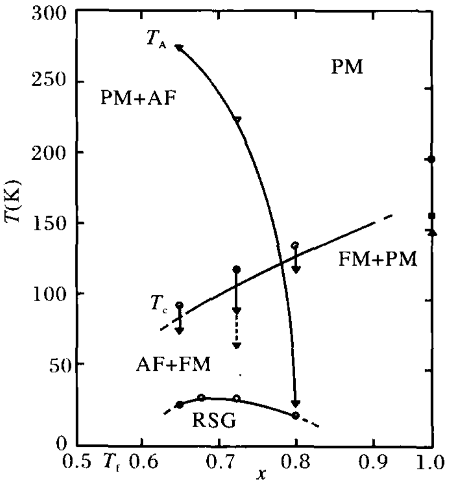


图 9.48　$Cr_{75}(Fe_xMn_{1-x})_{25}$**合金的相图**

Mössbauer 谱只能判别在某温区存在什么相，它不能直接给出在降温过程中相变的微观机制. 徐未名等人测量了 $Cr_{75}(Fe_{0.64}Mn_{0.36})_{25}$的低温磁阻，发现在不加磁场时，在 80 K 以下电阻几乎与温度无关，见图 9.49[25]. 在此温区晶格振动引起的电阻随温度下降应为减少趋势，必有一项与磁散射有关的电阻贡献随温度的下降而增大. Mössbauer 实验证明，无论 Fe 含量多少，在降温时历经什么样的复杂过程，只要转变为自旋玻璃状态，它们在微观上都是均匀的，看不

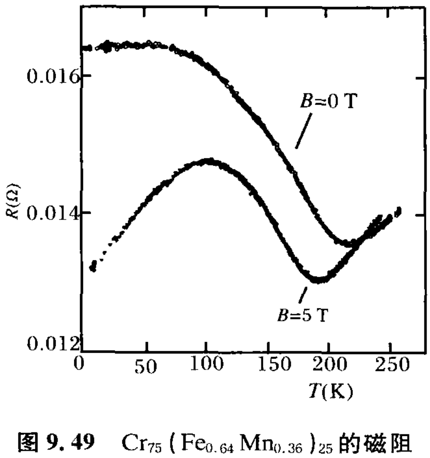


图 9.49　$Cr_{75}(Fe_{0.64}Mn_{0.36})_{25}$**的磁阻曲线**

出差别,也不存在残留的反铁磁相或铁磁相.根据上述实验事实,我们设想形成再入自旋玻璃的微观图像如下:在温度降到 80 K 附近时,在顺磁背景中出现越来越多的反铁磁畴.80 K 以下,余下的顺磁部分转变为铁磁小畴(可认为这部分区域因成分涨落 Fe 含量稍多一点),形成铁磁与反铁磁共存,你中有我,我中有你的微区分布状态.此时,畴界中无序取向的磁矩对传导电子有较强的散射.温度继续下降时铁磁与反铁磁的竞争愈加剧烈,畴越分越细,对电阻的贡献也随着温度的下降而增大.最后在 20 K 左右连微观范围的铁磁或反铁磁区域也不复存在,形成均匀的再入自旋玻璃冻结状态.

在强磁场作用下,磁矩对传导电子的散射被抑制,于是样品的总电阻随着温度的下降而减小.

9.7 自旋玻璃的类型

识别自旋玻璃的主要判据是交流磁化率与温度的关系曲线在冻结温度 T_f 处有一个尖峰,且 T_f 随测量频率而改变.迄今,发现具有上述特性的材料已有 500 种以上,它们都称做自旋玻璃.

自旋玻璃是在铁磁和反铁磁之外,另一种有合作行为的磁系统.自旋玻璃中磁矩的取向在空间是无序分布的,但在冻结温度以下取向又不随时间而变化,这点又与顺磁不同.因此可以这样认为,自旋玻璃在空间坐标上无序,而在时间坐标上“有序”.

仔细研究各个自旋玻璃系统的磁矩分布、相互作用的特点、宏观性质及微观性质的差异,我们可以把自旋玻璃分成以下几种类型.

9.7.1 RKKY 型自旋玻璃

自旋玻璃的发现,最早从这种类型开始.一般说来,这类自旋玻璃含有过渡元素磁性原子,合金是良导体,有传导电子.这是产生 RKKY 相互作用的前提.研究较多的 RKKY 系统是贵金属与 $3d$ 磁性原子组成的合金,如 AuFe,CuMn 等.$4d$ 或 $5d$ 原子虽也是过渡元素,但不具有强的磁性,它们只能作为合金的母体,充当提供传导电子的角色.$4d$(或 $5d$)过渡金属掺有 $3d$ 原子也可以形成典型的 RKKY 自旋玻璃.

形成这类自旋玻璃需要满足两个条件：

(1) $3d$ 原子在合金中仍具有好的磁矩；

(2) $3d$ 原子在母体金属中有相当大的固溶度.

以贵金属为母体的系统，磁性的 $3d$ 原子（或原子团）之间靠 RKKY 相互作用形成铁磁相关与反铁磁相关的竞争.

在 $4d$ 过渡金属作为母体的情况，$4d$ 原子本身并不具有磁性，但它可能被磁性杂质感应，使得磁性杂质原子联合周围母体中被感应极化的原子形成大磁矩（如在 PdFe 合金中，每个 Fe^{3+} 感应周围约 200 个 Pd 原子，形成 $12\mu_B$ 的大磁矩，见图 9.50)[26]. 在这种情况下，磁矩之间有 RKKY 间接相互作用，也可能存在大磁矩之间的直接耦合.

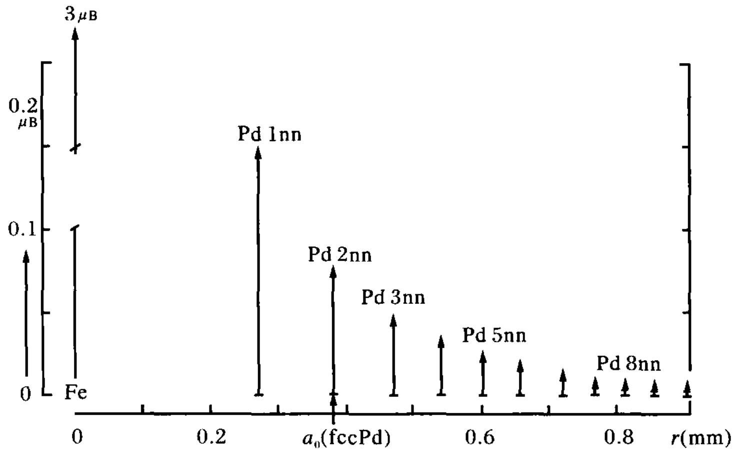


图 9.50 PdFe 中 Fe 磁矩使周围的 Pd 原子产生感应磁矩

nn 表示近邻

一些非贵金属作为母体的系统，如 ZnMn 或 CdMn 等，由于其六角晶格结构限制了自旋冻结的取向，造成 Ising 类自旋玻璃（自旋向上或向下），或 x-y 类型自旋玻璃（自旋限制在 xy 平面内）.

由两种或两种以上 $3d$ 元素原子组成的系统，适当比例的配合也能形成自旋玻璃，如 CrFe，CrFeMn，PdMnFe，这些系统的行为更为复杂. 在这些系统中，有的原子之间是反铁磁相互作用，有的原子之间是铁磁相互作用. 有时系统总体的宏观表现为铁磁性，而微观上却仍然存在着反铁磁原子团，反之亦然. 随着温度的降低，热运动减弱，无论铁磁或反铁磁相互作用都会增强，但原子之间相对位置千差万别，

相互作用增加的快慢不一样，于是造成这些系统从高温到低温的过程中磁状态有多种不同的表现.有的样品从顺磁→铁磁+顺磁→铁磁+反铁磁→自旋玻璃，有的样品从顺磁→反铁磁→反铁磁+铁磁→自旋玻璃，这取决于样品的成分及各组成的相对浓度.到最低温度时，只要铁磁相互作用和反铁磁相互作用都足够强，它们竞争的结果都使样品进入均匀的自旋玻璃态.在文献[23]中作者用加磁场的 Mössbauer 谱测量证明了$Cr_{75}(FeMn)_{25}$合金在相当宽的成分范围内，低于 25 K 的样品均为自旋玻璃均匀系统，它们的 Mössbauer 谱一样，尽管含 Fe 多的样品伴随着降温先出现铁磁而后出现反铁磁，含 Mn 多的样品则相反，到了低温都一样.

稀土元素组成的合金也能形成 RKKY 自旋玻璃.如赝二元合金 $La_{1-x}Gd_xAl_2$ 中磁性的 Gd 原子可通过极化的传导电子云相互作用.但由于作用较弱导致冻结温度十分低，给实验研究带来困难.再者，离子的晶场可能引起各向异性，从而出现 Ising 型或x-y型自旋玻璃特征.这些系统与由各向同性过渡金属原子组成的自旋玻璃将表现出不同的临界行为.

一件有趣的事是在稀土合金自旋玻璃中观察到超导电性与自旋玻璃的共存现象.自旋玻璃冻结抑制超导态，使样品在 T_f 之下超导消失，而在更低的温度再入超导态.如$(Th_{0.65}Nd_{0.35})Ru_2$ 就表现出同一个样品经历一次自旋玻璃转变和三次超导态和正常态之间的相变的奇特行为.见图 9.51[28].

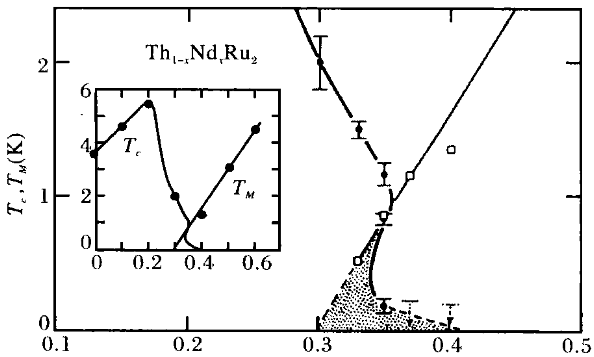


图 9.51　$Th_{1-x}Nd_xRu_2$ **中超导电性与自旋玻璃共存的现象,(**$T_M = T_f$**)**

9.7.2　非晶合金自旋玻璃

形成自旋玻璃的合金中最本质的因素是存在磁矩之间铁磁相互作用与反铁磁相互作用之间的竞争.上述自旋玻璃材料虽属晶态固体，原子分布保持一定的结构

和有序，但其中磁性原子的空间分布往往是无序的．其实，合金是不是晶态与能否形成自旋玻璃没有直接的关系．只要合金中有“好”的磁矩，有传导电子作媒介，就会产生 RKKY 相互作用，就有可能表现出自旋玻璃的特征．

现已发现很多非晶态合金自旋玻璃，表 9.3 中给出一些典型的例子．

表 9.3　几种非晶合金自旋玻璃

二元合金	α-Fe_xB_{1-x}，α-Fe_xSn_{1-x}，α-Fe_xZr_{1-x} α-Mn_xSi_{1-x}，α-Mn_xGe_{1-x} α-Fe_xY_{1-x}，α-Ni_xY_{1-x} α-$Gd_{0.37}Al_{0.63}$
赝二元合金	α-$(Fe_xPd_{1-x})_{80}P_{20}$，$\alpha$-$(Fe_xCr_{1-x})_{80}B_{20}$ α-$(Fe_xNi_{1-x})_{77}Si_{10}B_{13}$，$\alpha$-$(Fe_xNi_{1-x})_{79}P_{13}B_8$ α-$(Co_xNi_{1-x})_{78}P_{14}B_8$，$\alpha$-$(Mn_xN_{1-x})_{78}P_{14}B_8$ α-$(Fe_xNi_{1-x})_{75}P_{16}B_6Al_3$，$\alpha$-$(Co_xNi_{1-x})_{75}P_{16}B_6Al_3$ α-$(Fe_xMn_{1-x})_{75}P_{16}B_6Al_3$，$\alpha$-$(Fe_xCr_{1-x})_{75}P_{16}B_6Al_3$ α-$(La_{1-x}Gd_x)_{80}Au_{20}$

非晶态合金不仅能形成自旋玻璃，而且它还具有若干晶态合金没有的特点，有的甚至是优点．

(1) 非晶合金的电阻较大，RKKY 相互作用衰减较快，因而需要较大成分磁性元素原子以形成自旋玻璃．

(2) 非晶合金是用熔融-淬火或球磨的办法获得，可使磁性原子“固溶”的范围大大增加．

(3) 由于磁性原子成分的可变范围大，这便于按照研究内容的需要随意改变磁矩之间耦合的强度．

(4) 晶体结构的无序避免了晶态合金带来的各向异性，可获得完全各向同性的自旋玻璃，或称做 Heisenberg 自旋玻璃．

因此，选择适当的非晶态合金自旋玻璃系统，对研究自旋玻璃的许多基本问题是十分有利的．

9.7.3　半导体自旋玻璃

在磁性半导体材料中，有一个典型的短程 Heisenberg 自旋玻璃系统 $Eu_xSr_{1-x}S$. Eu 为磁性离子，占据 F.C.C. 格位，最近邻 Eu 之间为铁磁相关，交换常数为 J_1，次近邻 Eu 之间为反铁磁相关，交换常数为 J_2，$J_2/J_1=-0.5$. 再远一些距离的 Eu 之

间的相互作用可以忽略. $Eu_xSr_{1-x}S$ 的相图示于图 9.52[29].

与此化合物同一家族的还有 $Eu_xSr_{1-x}Te$, $Eu_xSr_{1-x}Se$,它们也都是自旋玻璃系统. 然而, $Eu_xSr_{1-x}O$ 就没有自旋玻璃特性,因为 J_1 和 J_2 同为正号,当磁性元素的比例超过某一阈值时,它只能表现出铁磁性.

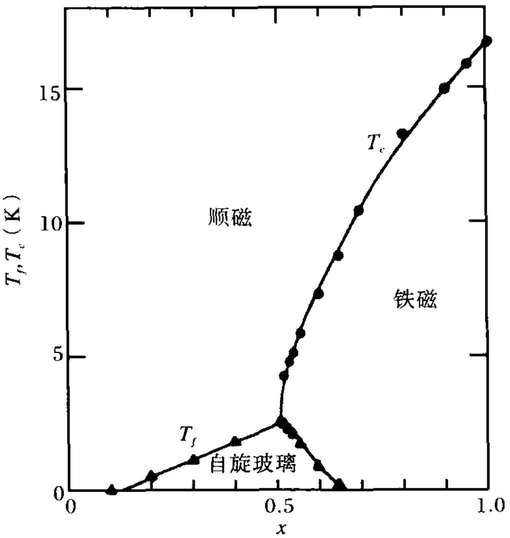


图 9.52　$Eu_xSr_{1-x}S$ 的磁相图

另一类具有自旋玻璃特性的稀磁半导体材料是在Ⅱ-Ⅵ族化合物的基础上掺有一定量的 $3d$ 过渡元素磁性杂质,如 Mn, Fe. 表 9.4 给出一些例子.

表 9.4　一些具有自旋玻璃特性的稀磁半导体材料

$Zn_{1-x}Mn_xS$, $Zn_{1-x}Mn_xSe$; $Zn_{1-x}Mn_xTe$
$Cd_{1-x}Mn_xS$, $Cd_{1-x}Mn_xSe$; $Cd_{1-x}Mn_xTe$
$Hg_{1-x}Mn_xSe$; $Hg_{1-x}Mn_xTe$
$Pb_{1-x}Mn_xS$, $Pb_{1-x}Mn_xSe$; $Pb_{1-x}Mn_xTe$
$(Zn_{1-x}Mn_x)_3As_2$; $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$
$Zn_{1-x}Fe_xSe$, $Cd_{1-x}Fe_xSe$; $Hg_{1-x}Fe_xSe$
$Sn_{1-x}Mn_xTe$; $Ge_{1-x}Mn_xTe$

在这些化合物中, Mn 离子之间不论是近邻还是次近邻,相互作用都是反铁磁的,即 J_1 和 J_2 都小于零. 如此全部相互作用都是反铁磁性质的无序分布磁矩系

统，是否能成为好的自旋玻璃呢？实验告诉我们，当Mn_x 的$x<0.4$时，磁化率曲线上没有明显的尖峰，尽管在 T_f 以下仍然存在磁场中冷却样品和零场冷却样品条件下磁化率曲线的差别. 可以说，在 x 小的情况这类系统的自旋冻结不是很好的合作行为.

9.8 类自旋玻璃行为与复杂体系

除了磁的自旋玻璃以外，电的二极矩在一定条件下也可组成“二极矩玻璃”，它的行为几乎和自旋玻璃一样，称为类自旋玻璃. 电二极矩由一对正负电荷形成，若两者相距很小，记为 d，则二极矩大小为 $P=ed$. e 为正、负电荷的电量.

与自旋系统相对应，二极矩系统也有铁电、反铁电及二极矩玻璃各种情况. $K_{1-x}Li_xTaO_3$ 是一种二极矩玻璃系统，二极矩之间的相互作用存在着“电铁”和“反电铁”的竞争. 从图 9.53 看出，外电场为零条件下冷却样品时，在 37 K 左右出现电极化强度 P 的尖峰，这是二极矩系统的冻结现象. 零场冷却(ZFC)与场冷(FC)的 P-T 曲线在冻结温度 T_f 处明显分开. 另外，电场中冷却和加热的实验结果有滞后.

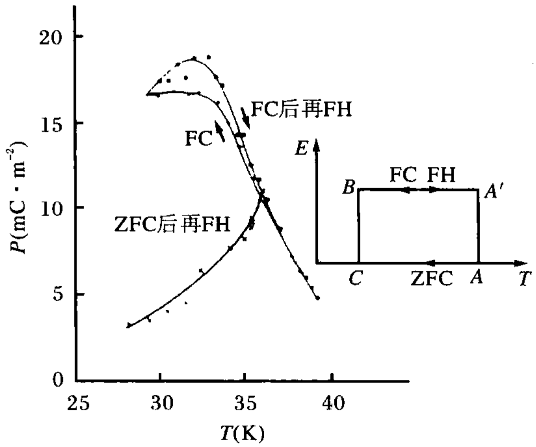


图 9.53 $K_{1-x}Li_xTaO_3$ ($x=0.016$)**的电极化强度** P **与温度的关系**

ZFC 为零场冷却；FC 为电场中冷却；FH 为电场中加热

"电四极矩玻璃"也呈现类自旋玻璃行为. $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$ 是一个很好的例子,其中不仅有二极矩,也有四极矩,错综复杂的相互作用使系统在低温下处于冻结状态,见图 9.54.

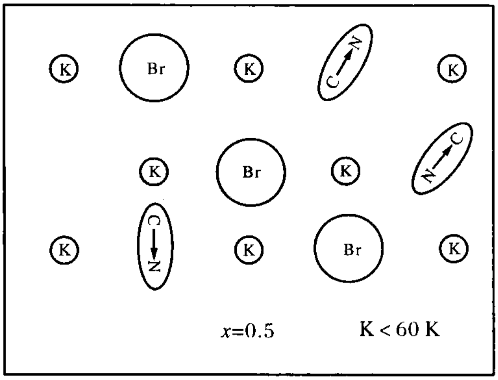


图 9.54　$(KCN)_x(KBr)_{1-x}(x=0.5)$ 在低温下出现电四极矩玻璃状态示意图

由正氢和仲氢混合组成的固态氢,是一个电四极矩系统,正氢分子为椭圆形,有四极矩.当正氢比例为 30% 至 55% 时,低温下进入玻璃状态.

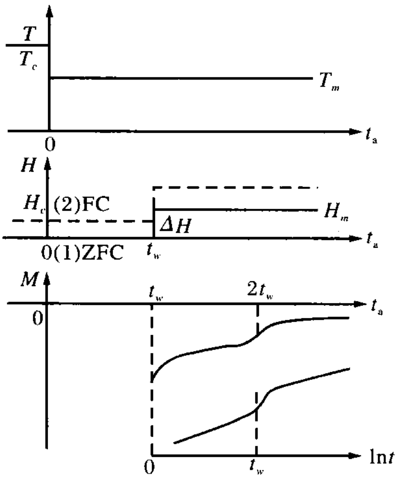


图 9.55　高温超导体中的时效和记忆现象

当测量时间等于等待时间 t_w 时,磁化曲线出现拐点

自然界中有很多系统与自旋玻璃类似,在低温下由于无序和阻挫而存在无穷个亚稳态,弛豫过程不是严格的指数规律,表现出许多自旋玻璃特有的行为.这些系统通称为复杂系统,而自旋玻璃是它们的典型代表.

氧化物高 T_c 超导体是一种复杂系统,它包含两层意思:一是由于非常短的相干长度以及微观结构和化学成分的某些无序使超导区域形成许多畴,畴与畴之间是弱连接,各畴的相位是无序分布的;另一是在磁场中弱连接网内的磁通线与超导畴组成一个无序并存在阻挫的系统.因此高温超导体的磁化曲线表现出和自旋玻璃一样的时效和记忆现象,如图 9.55.实验是这样做的:先让样品在零场下从高于 T_c 的温度下降到 T_c 以下,样品恒温一段时间 t_w,再加磁

场 ΔH,观察磁化曲线.发现在测量时间等于等待时间 t_w 时,磁化曲线有一个突变.若样品在一个小磁场中冷却,然后再加 ΔH,也出现同样的现象[30].

准一维材料电荷密度波导体也发现有时效.电荷密度波是在某一相变温度下电子凝聚而导致集体导电机制的电子系统.由于材料中无规分布的杂质对电荷密度波产生钉扎从而使系统在低温下具有无数个亚稳态,它的温度弛豫不是严格的对数曲线,且和等待时间 t_w 有很大的关系,见图 9.56.将 TaS_3 样品从 $T_0=0.165$ K 加热到 $T_0+\Delta T$,切断加热电流,温度逐渐回到 T_0.实验结果明显地看出,样品在 $(T_0+\Delta T)$ 等待 5 小时和 13 小时的温度弛豫曲线与不等待而立即降温的曲线相差甚远.因此我们若用温度弛豫法测量比热时,必须注意这个问题[31].

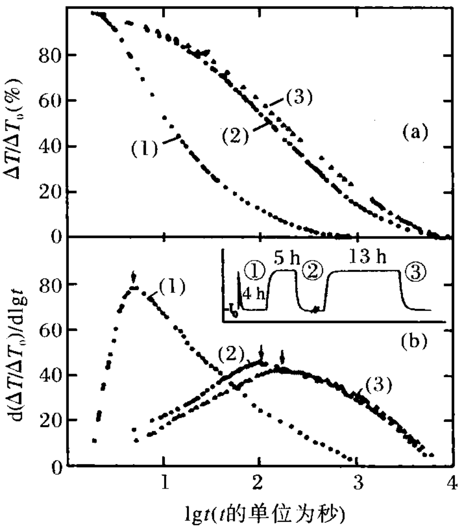


图 9.56　电荷密度波材料 TaS_3 的时效现象在真空室中使样品升温 ΔT

等待 5 小时或 13 小时后再切断加热电流,其降温曲线与升温后立即降温的曲线相差甚远

第 10 章 重电子金属

重电子金属是 20 世纪 70 年代开始研究的一种强关联电子系统，也称重费米子系统．本章第 1 节介绍称为重电子金属的几种主要的金属化合物类型，涉及在没成分及不同磁场或压力等条件下表现出各种不同的基态，并用 Kondo 相互作用和 RKKY 相互作用的竞争来分析产生不同基态的物理原理．

本章第 2 节涉及超导基态的重电子金属，着重介绍 Ce 基和 U 基重费米子超导体的主要特点，以及目前对重费米子超导电性的能隙函数、配对机制及对称性问题的主流认识和相应的物理图像，介绍超导电性与磁有序共存的几个类型．

本章后三节分别介绍磁有序基态、非费米液体基态、费米液体基态和绝缘（半导体）基态的重电子金属化合物的主要物性．

10.1 重电子金属及其基态

10.1.1 重电子金属的发现

重电子金属也称重费米子系统．第一种重电子金属 $CeAl_3$ 是在 1975 年被 Andres，Ott 等人在测量低温比热的实验上发现的[35]，见图 10.1．金属在低温下的电子比热系数 $\gamma=C/T$ 反映电子有效质量的大小．按自由电子模型，$\gamma=m^* k_F k_B^2/3\hbar^2$，式中 k_F 为费米波矢，k_B 为玻尔兹曼常数．一般金属的 γ 为 1 mJ · mol^{-1} · K^{-2}的量级，如 Cu 的 γ 为 0.7 mJ · mol^{-1} · K^{-2}，而 $CeAl_3$ 的 γ 高达 1600 mJ · mol^{-1} · K^{-2}，这反映它的传导电子有效质量 m^* 比一般金属大 2～3 个量级，"重电子"的名称由此而来．继 $CeAl_3$ 之后，至今已发现的重电子金属或合金有几十种．

从本质上讲，重费米子系统的特殊性质来源于系统中电子之间很强的关联.

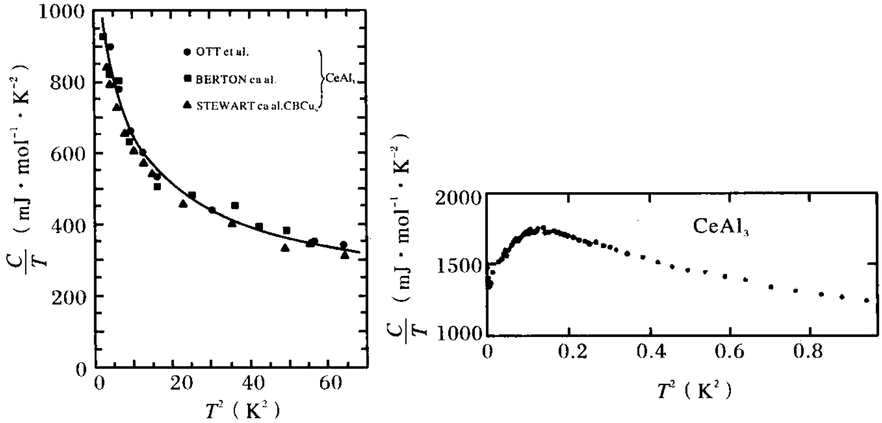


图 10.1 $CeAl_3$的低温比热

10.1.2 重电子金属的主要物理性质

1. 比热

一般金属的低温比热主要包含两项，电子比热和晶格比热：

$$C = \gamma T + \beta T^3 \text{ 或 } C/T = \gamma + \beta T^2$$

若以 C/T 为纵坐标，T^2为横坐标，上式可得一条直线. 直线的斜率 β 与德拜温度有关，而直线在纵坐标上的截距即为电子比热系数 γ. 含磁性元素的金属或合金，还要考虑磁对比热的贡献.

$CeCu_2Si_2$是较早发现的一种重电子金属. 它有时在很低温度下超导（超导转变温度约 0.6 K），有时不超导，这和样品制备过程有关. 少许过量 Cu 就利于出现超导. 图 10.2 同时显示出超导和不超导 $CeCu_2Si_2$样品的低温比热曲线[35]. 它们都在 2 K～3 K 附近出现比热的“鼓包”. 这是局域 Ce 离子磁矩在降温到特征温度 T_K 以下逐渐被传导

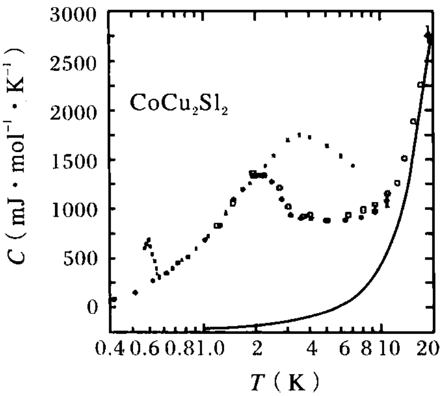


图 10.2 20 K 以下 $CeCu_2Si_2$的比热中有一个反常的“鼓包”

（x）：超导多晶样品；（●，□）：非超导单晶样品. 实线是用公式 $C = \gamma T + \beta T^3$ 拟合 20 K 以上的实验值，再外推到低温的“正常”比热曲线. 实验点与实线的差值即为 Kondo 相互作用的贡献.

电子自旋抵消(Kondo 相互作用)而引起的比热贡献，此特征温度叫 Kondo 温度．在 Kondo 温度以上，每个 Ce 离子磁矩有$(2s+1)$个状态，自旋自由度的熵为 $k_B\ln(2s+1)$，k_B是玻尔兹曼常数．接近绝对零度时，磁矩被抵消，这部分熵也随之消失．图 10.2. 中比热曲线"鼓包"下的面积，大致与 $R\ln 2$ 的熵变相对应，这里 R 是气体常数．

再看 $CeCu_2Si_2$在较大温区的比热曲线，见图 10.3．在 20 K 以上，C/T-T^2是很好的直线，外推到 0 K 得到的 γ 也只有十几 $mJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}$，属正常金属电子行为．但 20 K 以下测量值偏离直线，特别是低于 10 K 时，由于传导电子与 Ce 的局域 $4f$ 电子相互作用并且杂化，有效质量剧增，γ 的增长越来越快，直至 1 K 以下，γ 增长到 1000 $mJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}$以上，此时重的准粒子态(即重电子)形成．

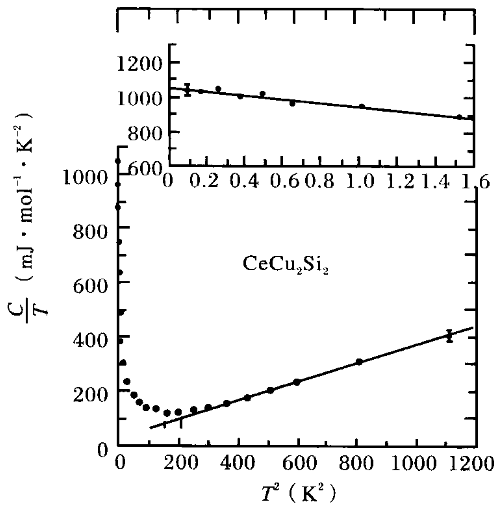


图 10.3 $CeCu_2Si_2$在 20 K 温度以上的比热曲线 C/T-T^2是很好的直线

插图所示是 1.5 K 以下比热曲线的放大图

重费米子金属 UPt_3的低温比热由 3 项组成，除了电子比热和晶格比热外，还有一项与磁性有关．实验得出：$C=\gamma T+\beta T^3+\delta T^3\ln(T/T^*)$．根据自旋涨落理论，式中第三项是自旋涨落的比热贡献，见图 10.4．

自旋涨落是介于顺磁和长程磁有序之间的一种磁状态，即系统中磁矩之间有一定的相互作用，当一个磁矩运动时，将波及周围磁矩也随之运动，但波及的范围有限．这里磁矩的运动是一种集体运动，类似于自旋波，只不过它很快就衰减．因

此，自旋涨落又称为衰减的自旋波．自旋涨落的频谱可用中子实验测定，它也是一种元激发，对比热有贡献．

2．磁化率

所有重电子金属的室温以上磁化率都定性地遵从居里-外斯定律即 $\chi \propto (T+\theta)^{-1}(\theta<0)$．在低温下磁化率行为各有特点．$CeCu_2Si_2$ 在液氦温区的磁化率几乎与温度无关，$\chi_0 \approx 80\times10^{-9}\,m^3\cdot mol^{-1}$，比普通金属大 2～3 个量级，见图 10.5．过量 Cu 样品与 Cu 缺位样品的磁化率行为有较大差别：$CeCu_{2.2}Si_2$ 的低温磁化率在超导转变前几乎是常数，而 $CeCu_{1.9}Si_2$ 在零磁场下的磁化率曲线有一尖峰，一旦加以不大的磁场，尖峰就被抹平[36]．这一现象表明 $CeCu_{1.9}Si_2$ 具有典型的自旋玻璃特征，意味着局域磁矩存在．这是 Cu 缺位样品与过量 Cu 样品的明显差别．此外它们的饱和磁化强度也大不一样，前者的 Ce 有效磁矩是后者的 5 倍左右，这与后者超导而前者不超导的实验事实是一致的．

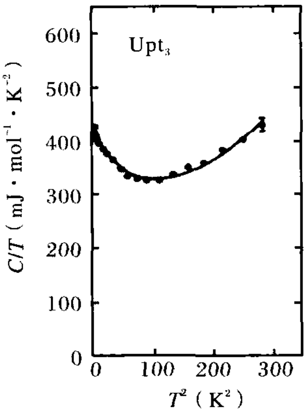


图 10.4 UPt_3 的低温比热由 3 项组成：$C=\gamma T+\beta T^3+\delta T^3\ln(T/T^*)$

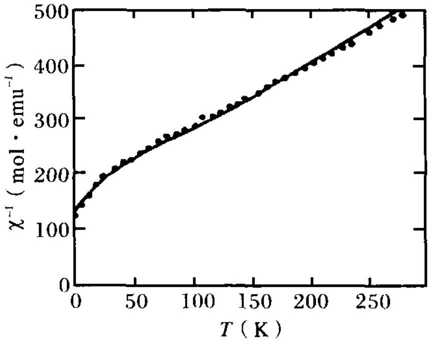


图 10.5 $CeCu_2Si_2$ 的磁化率，在高温区遵从居里-外斯定律

3．电阻

图 10.6a 是 3 种重费米子超导体在正常态的电阻-温度曲线．粗略地比较，$CeCu_2Si_2$ 和 UBe_{13} 是类似的，它们分别在 7 K 和 2 K 有一峰值，而 UPt_3 的电阻行为不符常规，UPt_3 的电阻更像一般金属，在整个温区 dR/dT 均为正值．其他非超导的重电子金属如 UCd_{11}，UZn_{17}，$NpBe_{13}$，$CeAl_3$，$CeCu_6$ 等的电阻行为大致都与 $CeCu_2Si_2$ 一样，即 dR/dT 在尖峰高温侧相当大温区是负值，在这个温区内电阻随

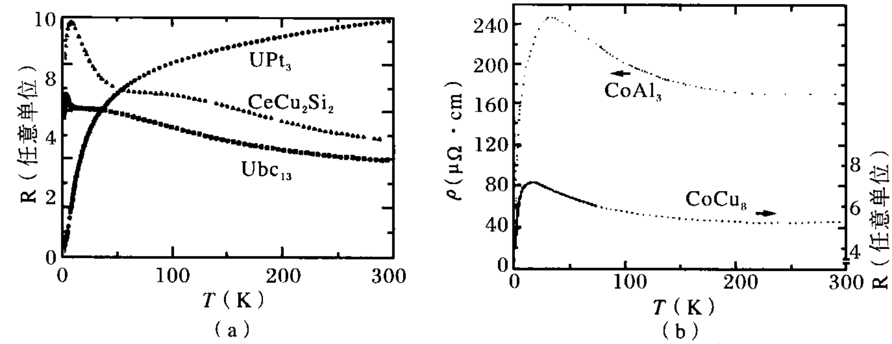


图 10.6　一些重电子金属的电阻-温度关系

温度的降低而增大，随后将说明，它的物理原因是 Kondo 效应. dR/dT 的尖峰温度 T_0 叫相干温度，在 T_0 附近，传导电子受到有序排列的磁性离子的相干散射，形成新的 Bloch 态，于是电阻又回到金属的费米液体行为，即 $\rho=\rho_0+AT^2$. 因此，电阻在温度 T_0 出现极大后又急剧下降. T^2 项的系数 A 反映了电子-电子散射过程，和电子之间的相互作用常数 λ 有关，它与电子比热系数 γ 有明显的定量关系，实验得出 $A/\gamma^2\approx1\times10^{-5}\mu\Omega\text{cm}\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}\text{mJ}^2$. [37] 图 10.7 是若干重电子金属的实验结果，很直观地反映了 A 与 γ^2 的线性关系.

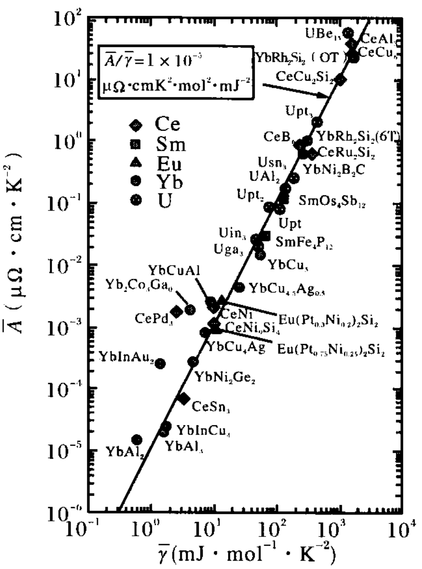


图 10.7　多种重电子金属的 A 和 γ^2 成正比

重电子金属与稀磁合金有共同之处. 稀磁合金是指磁性杂质浓度很低的合金，杂质之间的磁相互作用小到可以忽略. 磁杂质对导电电子的散射中有一项为 $\lg(T/T_K)$ 的电阻贡献，加上声子散射的电阻贡献使总电阻在低温下出现极小值. 电阻极小现象是一种 Kondo 效应. 如果合金中的磁原子成分逐渐增加，并且排列有序，它的性质就会从 Kondo 效应演变为重费米子特征. 图 10.8 是一个很好的例子：当磁性原子 Ce 的成分 x 很小时，$Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ 属稀磁合金，其低温电阻(已扣除声子散射引起的电阻)很好符合 $\lg(T/T_K)$ 规律，随着 Ce 的增加，低

温下相干散射的作用愈加明显，我们可以看到从孤立磁性离子对传导电子的散射向周期排列磁性离子对传导电子相干散射的逐渐转变过程. 当 $x=1$ 时，$CeCu_6$ 则是典型的重费米子系统[38].

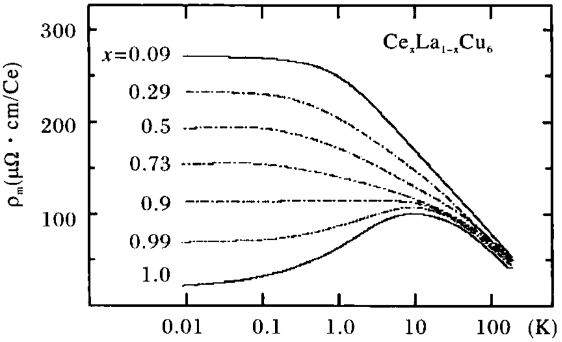


图10.8　从稀磁合金到重费米子系统电阻行为的变化

10.1.3　Hill 极限

1970 年 Hill 曾指出，在 Ce 与 U 的金属化合物中，若 $f-f$ 原子间距 $d_{f\text{-}f}$ 小于 0.34 nm，将形成 f 能带而不出现磁行为，因此 0.34 nm 被称为 Hill 极限. 从表 10.1看出，所列的几种重电子金属的 $d_{f\text{-}f}$ 都超出 Hill 极限，它们表现出重电子行为.

表 10.1

类型	金属化合物	$d_{f\text{-}f}$ (nm)	$\gamma(0)$ ($mJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}$)	$\chi(0)/4\pi$ ($10^{-3}mol^{-1}$)
超导体	$CeCu_2Si_2$	0.41	1100	7
	UPt_3	0.41	450	7
反铁磁	UZn_{17}	0.439	535	12.5
	UCd_{11}	0.656	840	38
"费米液体"*	$CeCu_6$	0.443	1600	36
	$CeAl_3$	0.483	1600	27
非费米液体	$CeNi_2Ge_2$			
	$CeCu_{5.9}Au_{0.1}$			
半导体，绝缘体	SmB_6			
	CeNiSn			

* 近几年发现，原认为是"费米液体"基态的 $CeAl_3$[40] 和 $CeCu_6$[41] 分别在 40 mK 和 2 mK 左右发现微弱的磁有序.

在含 Ce 或 U 等 f 原子的化合物中，除了 f 原子之间的距离外，其他原子（即

不是 f 电子未满的元素)的作用也是重要的.这些原子决定了材料的晶体结构,另外还提供传导电子,从而影响材料的性质.

10.1.4 重电子金属的基态

重电子金属的共同之处是它们都含有 f 电子层未填满的稀土元素或锕系元素,多数情况是含 Ce 和 U 原子.不同的重电子金属在低温下的行为差别很大,换句话说它们有截然不同的基态[39]:有的出现长程磁有序,有的超导,有的呈现费米液体行为而未发现任何有序相,有的在特定条件下表现非费米液体行为,还有的是半导体或绝缘体.表 10.1.列出部分已发现的各类重电子金属.

10.1.5 Kondo 相互作用与 RKKY 相互作用

Kondo 相互作用是研究稀磁合金低温电阻时提出的.在上个世纪早年,有人发现一些含少量磁性杂质的合金,其电阻在低温下有一个极小值,低于此温度时电阻又急剧上升.这一现象在几十年内一直未能得到很好的解释,直到 1964 年日本科学家 Kondo(近藤)从理论上给出完善的回答.稀磁合金中的磁杂质可以是过渡元素、稀土元素或是锕系元素,因为它们都含有未填满的电子层(d 或 f 电子层),从而具有磁性.低温下电阻率又急剧上升的原因是传导电子与磁杂质的局域 d 电子或 f 电子的相互作用.磁杂质的磁矩是自由转动的,它做为具有内部自由度的散射中心,在散射过程中,传导电子自旋和磁杂质自旋同时发生翻转,杂质对传导电子的散射几率随温度的下降而急剧增大.理论上得出,在接近特征温度 T_K 时,单个磁杂质对传导电子的散射引起的电阻贡献中包含 $\lg(T/T_K)$ 项,T_K 为 Kondo 温度[42].

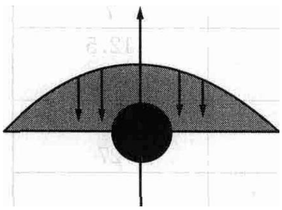


图 10.9 局域磁矩与传导电子自旋之间的相互作用示意图

在更低的温度下,电子和磁性杂质相互靠近时还发生交换相互作用,这是一种量子效应引起的相互作用,其效果是传导电子的自旋和磁杂质的自旋方向相反,并且使杂质的自旋磁矩逐渐被抵消,图 10.9 是杂质磁矩被传导电子自旋抵消的示意图.这是 Kondo 提出的一个重要物理图像,并用来解释一些与此有关的物理现象,故称作 Kondo 交换相互作用.在较高温度下,热运动破坏了此相互作用,只有在较低温度下,杂质磁矩才开始逐渐被传导电子自旋抵消.Kondo 温度 T_K 从物理概念上可理解为杂质磁矩开始被传导电子自旋抵消的温度.T_K 是含有局域磁矩的金属或合金系统的

一个特征物理量，k_BT_K代表 Kondo 相互作用能的大小.

在重费米子系统中，与 Kondo 相互作用同时存在的还有 RKKY 相互作用，这是磁合金中普遍存在的另一种交换相互作用. RKKY 相互作用是局域磁矩之间通过极化的传导电子云为媒介而发生的间接交换相互作用，见图 10.10.

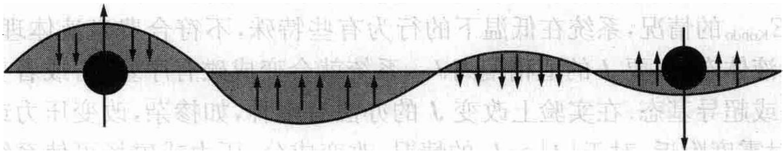


图 10.10 磁性杂质附近传导电子的 Friedel 震荡和极化电子云，以及在两个局域磁矩之间的 RKKY 相互作用

S. Doniach 提出，这两种相互作用的竞争使得重费米子系统在极低温度下表现出多种多样的基态行为[43]. RKKY 相互作用及 Kondo 相互作用的强弱都和局域磁矩与传导电子自旋之间的交换作用常数 J 有关，但两者的函数关系不一样. 它们的交换作用能分别表示为：

$$E_{\mathrm{RKKY}} \propto N(E_F)J^2$$

$$E_{\mathrm{Kondo}} \propto \frac{1}{N(E_F)} \cdot \exp\left[\frac{-1}{N(E_F)\,|\,J\,|}\right]$$

把两个函数关系的曲线画在同一个图上，见图 10.11.

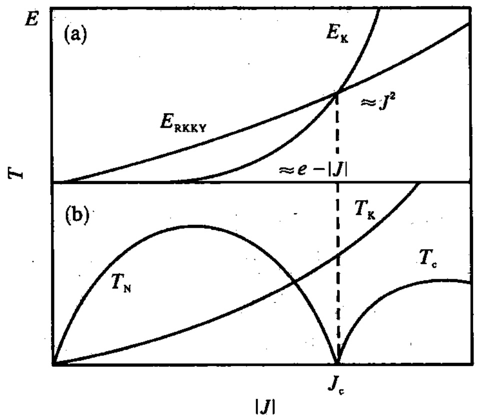


图 10.11 RKKY 相互作用与 Kondo 相互作用之间的竞争示意图

不难看出,对于$|J|$小的情况,$E_{RKKY}>E_{Kondo}$,在降温时RKKY相互作用为主,相邻局域磁矩之间产生反铁磁关联,在T_N以下系统变为反铁磁长程有序;对于$|J|$大的情况,$E_{RKKY}<E_{Kondo}$,在降温到T_{Kondo}以下温度时,传导电子自旋屏蔽局域磁矩的趋势很强,还没有来得及形成磁有序状态,局域磁矩就逐渐被屏蔽,转变为非磁原子,此时系统为费米液体态,进一步降温时还可能发生超导相变.若$|J|\approx J_C$,即$E_{RKKY}\approx E_{Kondo}$的情况,系统在低温下的行为有些特殊,不符合费米液体理论,被称为非费米液体态,只要J的值稍偏离J_C,系统就会变成磁有序基态,或者变成费米液体基态或超导基态.在实验上改变J的办法有多种,如掺杂,改变压力或外磁场等.在绝对零度附近,对于$|J|\approx J_C$的情况,改变成分、压力或磁场可使系统从一个相转变为另一个相,这个相变与热运动无关,而是一种量子效应,因而叫做量子相变,相图上这个相变点称为量子临界点(QCP).

10.1.6 Kondo点阵模型

比较稀磁合金与重电子金属,它们之间有相似之处,如:平摊给每一个磁性原子的比热贡献都是异常的高,磁矩随温度的降低而被抵消的行为类似,在不是很低的温度范围电阻有一段$\lg(T/T_K)$的变化规律等.

重电子金属与稀磁合金之间的差别在于:后者的磁性杂质浓度很小,以致杂质之间的相互作用可以忽略,而前者的磁性原子浓度较大,并且排列有序.在稀磁合金中,传导电子可以看做被一个个孤立磁性杂质原子散射而引起电阻,这是Kondo问题;在重电子金属中,传导电子则是被有序排列的磁性原子点阵所散射,当样品下降到较低温度时,这些散射是相干的,逐渐形成一个新的对应于f电子窄的杂化能带,因而电阻大大下降.用Kondo问题的图像来理解重电子金属行为的这一理论模型叫做Kondo点阵模型,有时也称为Kondo晶格模型.

10.1.7 Dual模型

重电子金属绝大部分是Ce基金属化合物和U基金属化合物.最近发现,Kondo点阵模型比较适合于Ce基化合物.Ce原子中未填满的$4f$电子基本上是局域的,它只是与传导电子有强的关联,使传导电子的有效质量大大增加.对于U基化合物,由于U的$5f$电子靠原子的外层,因而一部分是局域的,而另一部分是巡游的,即具有局域和巡游双重性质.Dual模型(或称为双重属性电子模型)能更好地描述U基化合物重电子金属的物理行为[44].U基化合物中准粒子(即重电子)有效质量增大的机制与Ce基化合物有所区别,巡游的$5f$电子与传导电子杂化形成新的能带,而局域的$5f$电子在U原子的$5f$轨道上适当分布以降低排斥能,同时

形成局域磁矩.巡游的电子(包括巡游的 f 电子和其他传导电子)与局域的 $5f$ 电子相互作用并杂化,导致前者有效质量的增大.$5f$ 电子的双重属性是通过光电子发射和非弹性中子散射实验证明的.理论计算 UPd_2Al_3 费米面的结果也支持 Dual 模型,见图 10.12.

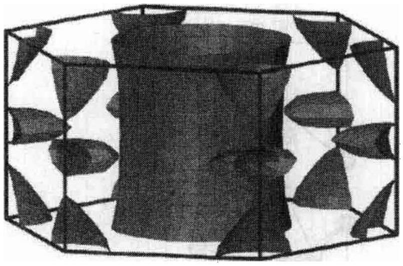


图 10.12 $UPdAl_3$ 费米面的理论计算结果,中间圆柱面对应巡游的 f 电子

10.2 重费米子超导体

重费米子超导体是一种非常规超导体.最早发现的重费米子超导体是 $CeCu_2Si_2$,这是在常压下超导的 Ce 基化合物重费米子超导体,是在 1979 年被 F.Steglish 等人发现的[45].至今已报导的重费米子超导体主要有如下几类:

Ce122:$CeCu_2Si_2$,$CePd_2Si_2$,$CeCu_2Ge_2$,$CeNi_2Ge_2$,$CeRh_2Si_2$

Ce115:$CeCoIn_5$,$CeIrIn_5$,$CeRhIn_5$,($PrCoGa_5$)

Ce113:$CeRhSi_3$,$CeIrSi_3$,$CeNiGe_3$

Ce218:Ce_2CoIn_8,Ce_2IrIn_8,Ce_2RhIn_8

$CeIn_3$,$CePt_3Si$

UPd_2Al_3,UNi_2Al_3

URu_2Si_2

UPt_3,UBe_{13}

UGe_2,URhGe,UIr

$PrOs_4Sb_{12}$,$PuCoGa_5$

等等.

10.2.1 Ce 基化合物重费米子超导体

(1)Ce122 类:重费米子超导体 $CeCu_2Si_2$,$CePd_2Si_2$,$CeCu_2Ge_2$,$CeNi_2Ge_2$等具有共同的晶格结构,如图 10.13 所示.

$CeCu_2Si_2$是研究得较充分的 Ce 基化合物重费米子超导体,低温电子比热系数

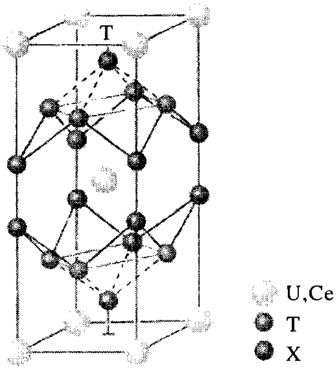


图 10.13　$CeCu_2Si_2$**的结构**
T = Cu,Pd,Ni;X = Si,Ge.

γ 约为 1000 mJ · mol^{-1} · K^{-2},它的超导转变温度 $T_c \approx 0.6$ K. 少量掺杂、加压或加不大的磁场都可使它的基态变为磁有序状态. 图 10.14b 是 $CeCu_2Si_2$的磁场-温度相图,A 和 B 区域代表两个不同的磁有序相. 不难看出,在常压下,升高温度或加磁场都可使超导相转变为 A 相. 实验表明 A 相是非公度 SDW 反铁磁有序,磁矩大小仅有 $0.1\mu_B$.

用 Ge 逐渐取代 Si,其效果与加磁场一样,很少量 Ge 就使 $CeCu_2Si_2$的基态从超导向磁有序变化,如图 10.14a. 加压的效果相反,从磁有序回到超导态. 对这一现象可做如下理解:即掺 Ge 使晶格加大,导致 Ce 的磁性增强,有利于磁有序;反之,加压使晶格减小,Ce 的磁性变弱,有利于超导.

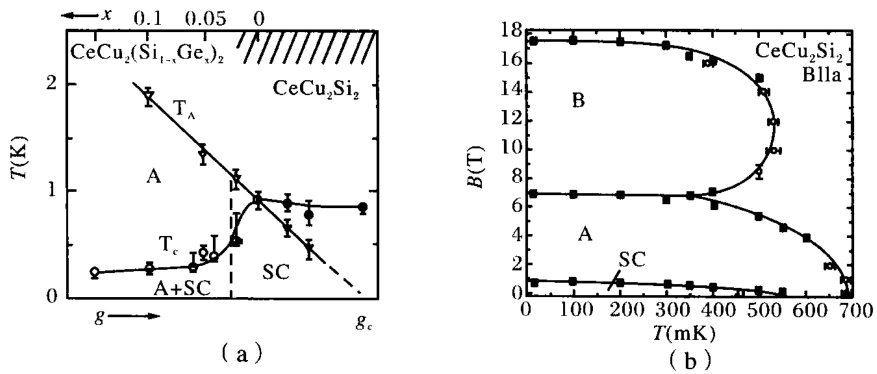


图 10.14
(a)$CeCu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$的基态随成分的变化;(b)$CeCu_2Si_2$的磁场 - 温度相图

以上实验事实表明极低温下的 $CeCu_2Si_2$是在量子临界点附近. 在量子临界点附近的系统,往往表现非费米液体行为,也就是说它的电阻、比热、磁化率等物理性质与温度的关系不能用费米液体的图像来描述. 图 10.15 给出 $CeCu_2Si_2$的电阻-温度关系呈现非费米液体行为的实验证据[46]. 当磁场加到 8 T 及 14 T 时电阻率与 T^2成正比,这是典型的费米液体行为. 在磁场减小为 2 T 时,电阻率的温度关系是 $T^{2/3}$,此时已经接近量子临界点. 进一步减小磁场的过程中,SDW 反铁磁长程序(A

相)变得不稳定,逐渐被超导有序所代替,而完全去掉磁场时,$CeCu_2Si_2$为超导态.磁有序基态与超导基态的交替是量子效应的结果,而在此交替范围,系统呈现非费米液体行为.这里非费米液体行为的起因可理解为SDW不稳定性.

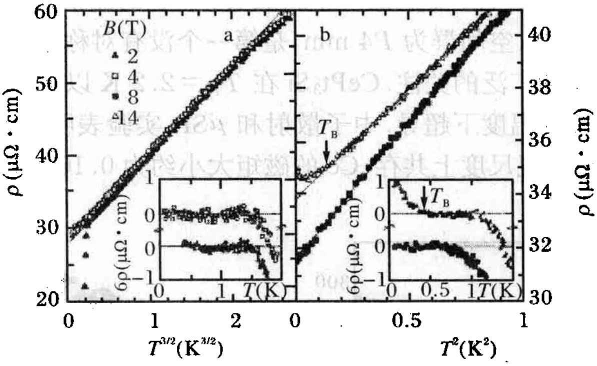


图 10.15　$CeCu_2Si_2$的电阻率

$CePd_2Si_2$和$CeCu_2Ge_2$在一定压力下才显示超导电性,而$CeNi_2Ge_2$在常压和低温下显示很好的非费米液体行为,直到很低温度才出现超导.

(2)Ce115类:$CeCoIn_5$,$CeIrIn_5$,$CeRhIn_5$的结构示于图10.16,可看做由$CeIn_3$层和TIn_2层相间排列而成(T=Co,Ir,Ru).前两者在常压下超导,在早期发表的文章中$CeRhIn_5$需要加一定压力才超导.它们的低温电子比热系数分别为350,720和420 mJ·mol^{-1}·K^{-2}.最近G.F.Chen等人制出高质量$CeRhIn_5$单晶样品[47],在常压下也观察到超导相变,T_c=90 mK,磁矩大小为0.8μ_B/Ce.$CeCoIn_5$的T_c=2.3 K,$CeIrIn_5$的T_c=0.4 K.值得一提的是,$CeIrIn_5$的超导转变温度是按比热峰值温度确定的,而零电阻温度$T_0=3T_c$=1.2 K.这一现象反映在体超导转变温度之上可能已经存在细丝超导.$CeRhIn_5$在常压下超导温度很低,在T_N=3.8 K发生反铁磁相变,形成非公度自旋密度波(SDW).加压抑制磁长程序,有利于出现超导电性,如在16.3 kbar的压力下,T_c=2.1 K.后面我们会看到,很多重费米子超导体的超导电性与磁有序共存,但共存的具体方式不尽相同.$CeCoIn_5$是一种典型的重费米子超导体,常温实验测得Ce的磁矩约为2.59μ_B/Ce,比热测量数据给出其$\Delta C(T_c)/\gamma T_c$为5左右,比BCS值1.43大很多,反映它是非常规超导体.

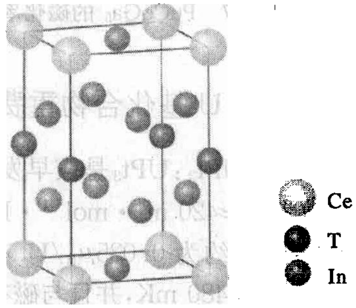


图 10.16　$CeCoIn_5$,$CeIrIn_5$,$CeRhIn_5$的结构

最近发现与 Ce115 结构相同的 $PuCoGa_5$ 具有至今重费米子超导体最高的转变温度 $T_c=18.5$ K.在此温度直接从居里-外斯顺磁态转变为超导态,而未经过自旋抵消的过程[48].见图 10.17.

(3) $CePt_3Si$:这是重电子金属的一个新成员[49].它的晶格结构不同于其他重电子金属,属于四方结构,空间群为 $P4$ mm,是第一个没有对称中心的重费米子超导体(见图 10.18),受到广泛的关注.$CePt_3Si$ 在 $T_N=2.2$ K 以下呈现长程反铁磁有序,在 $T_c=0.75$ K 的温度下超导.中子散射和 μSR 实验表明,在 $CePt_3Si$ 中磁有序和超导有序是在微观尺度上共存.Ce 的磁矩大小约为 $0.16\mu_B$.

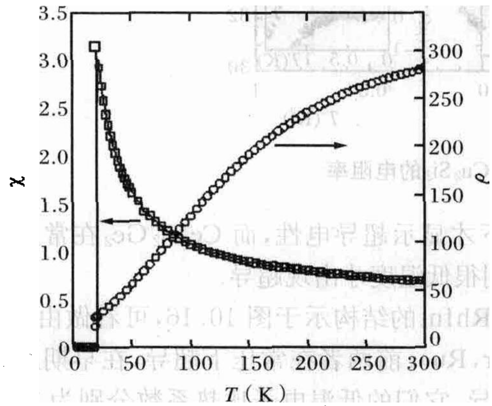


图 10.17　$PuCoGa_5$ 的磁化率 χ 与电阻率 ρ

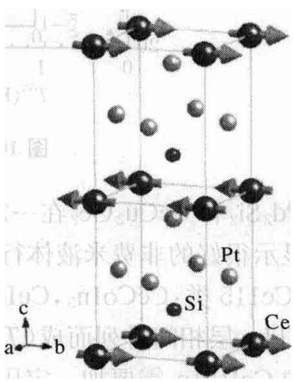


图 10.18　$CePt_3Si$ 的磁结构

10.2.2　U 基化合物重费米子超导体

(1) UPt_3:UPt_3 是较早发现的 U 基化合物重费米子超导体[50],低温电子比热系数为 $\gamma\approx420$ mJ·mol^{-1}·K^{-2}.在 $T_N\approx5.8$ K 的温度下出现反铁磁长程序,它的磁矩很小,约为 $0.035\mu_B$/U.有趣的是它在更低温度下有两次超导转变 $T_{c1}\approx530$ mK,$T_{c2}\approx480$ mK,并且与磁有序共存,表明超导序参量是多分量的.两次转变是从比热曲线出现的两个峰看出,在加压时,两个比热峰靠近,当压力加到 3.8 kbar 时两峰合并,同时用中子衍射看到磁矩也消失,见图 10.19.

(2) UPd_2Al_3:近几年来 UPd_2Al_3 被大量研究,其原因是其中 U 原子具有较大的稳定磁矩,约 $0.85\mu_B$,见图 10.20,而多数 U 基重费米子的磁矩是很小的.UPd_2Al_3 的低温电子比热系数为 $\gamma\approx120$ mJ·mol^{-1}·K^{-2},在 14.3 K 转变为反铁磁态,超导温度 $T_c=1.8$ K.从局域磁矩大小判断,有 2 个 $5f$ 电子是局域的.中子

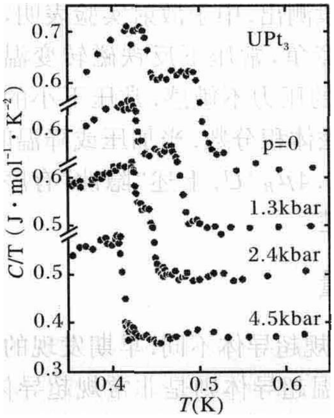


图 10.19　UPt_3的低温比热

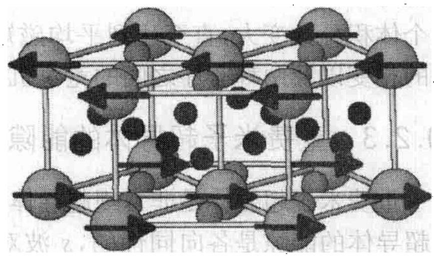


图 10.20　UPd_2Al_3的结构和磁矩排列示意图

散射实验确定局域磁矩的存在，并且由于局域磁矩之间的间接交换作用，形成集体运动模式，有一定的能量范围和色散关系，在 c 方向上传播，是一种磁的激发 Bose 子，称作磁激发子[51]. 图 10.21 是中子实验得到的磁激发子在不同方向上的色散曲线（能量-动量关系）.

(3) URu_2Si_2：重费米子超导体 URu_2Si_2（$\gamma \approx 110$ mJ · mol^{-1} · K^{-2}）在 $T_m =$ 17.5 K 有一个磁相变，超导转变温度是 1.2 K[52]. 反铁磁有序的波矢为 $(0,0,\pi/c)$，常压下磁矩很小，约 $\mu = 0.02\mu_B$，在 c 方向. 实验得出，它在相变时的比热跳跃很大[53]，$\Delta C \approx 300$ mJ · mol^{-1} · K^{-2}，（见图 10.22），这不可能和那样小的磁矩相对应. 有人提出，这样大的比热反常可能是在 T_m 附近还有一个"隐性"序参量的变化，

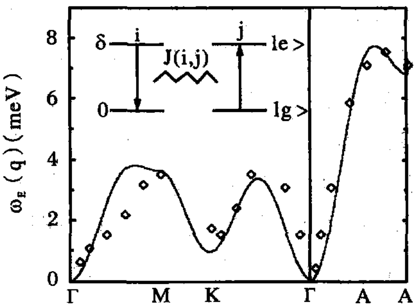


图 10.21　磁激发子在不同方向上的色散曲线

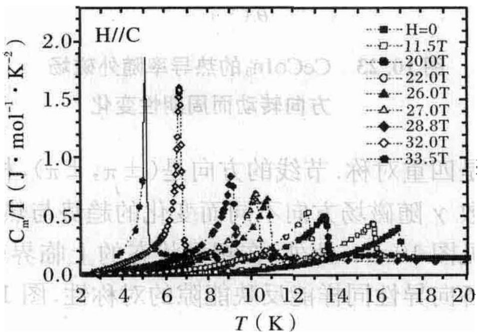


图 10.22　URu_2Si_2相变时的比热跳跃

之所以称为“隐性”，是因为不能被中子、X 射线等手段测出. 中子散射实验表明，在 URu_2Si_2 中存在着反铁磁有序和一种“隐性”有序的竞争，常压下反铁磁转变温度为 $T_m = 17.5$ K，加压时出现反铁磁磁矩的温度对加的压力不敏感. 常压下小的平均磁矩不代表 U 的磁矩很小，而是归因于小的反铁磁体积分数. 当加压或降温时，这个体积分数变大，直至达到平均磁矩的饱和值为 $0.4\mu_B/U$. 上述“隐性”有序引起的相变以及两种有序之间的竞争机制目前尚不清楚.

10.2.3　重费米子超导体的能隙函数和序参量

重费米子超导体是非常规超导体，它的能隙和常规超导体不同. 早期发现的常规超导体的能隙是各向同性的，s 波对称. 氧化物高温超导体则是非常规超导体，它的能隙是各向异性的，多数人认为属 d 波对称. 实验证明，重费米子超导体不是 s 波对称，也不同于铜氧化物超导体，它的能隙函数有一个重要特征，即在费米面的特定位置上存在一些“节”，在“节点”或“节线”处能隙为零，这些地方不存在超导态的准粒子激发，因而导致一些物理性质的温度关系在低温下遵从幂指数关系(power law). 在对单晶样品不同方向上加磁场测量热性质和输运性质，可直接看到能隙函数的对称性以及“节”的位置. 图 10.23 是 $CeCoIn_5$ 的热导率随外磁场方向转动而周期性变化的结果. 超导电子对不携带熵，因而对热导没有贡献. 当磁场在 ab 面中旋转并指向“节线”的方向时，该方向因能隙为零而不配对的正常电子最多，所以热导率最大. 在磁场旋转 360° 的过程中，热导率出现 4 个极大值[54a]，这说明能隙函数是四重对称. 节线的方向是($\pm\pi$, $\pm\pi$)，相应的波函数为 $d_{x^2-y^2}$. 磁场下电子比热系数 γ 随磁场方向不同而变化的趋势与热导类似[54b]，也反映能隙函数的四重对称，见图 10.24. 此外，在超导状态的上临界磁场、穿透深度、NMR 弛豫率等物理量的各向异性同样能反映能隙的对称性. 图 10.25. 是费米面上有节线的示意图.

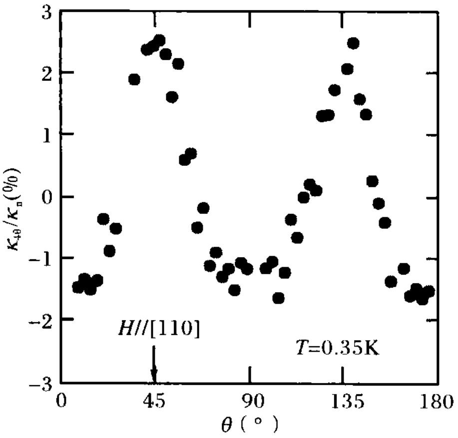


图 10.23　$CeCoIn_5$ 的热导率随外磁场方向转动而周期性变化

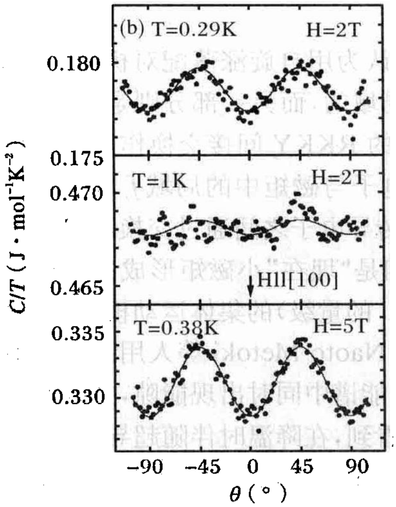


图 10.24 $CeCoIn_5$的电子比热随外磁场方向转动而周期性变化

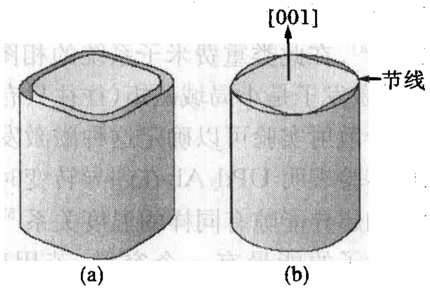


图 10.25 费米面上有节线的示意图
(a)无节线,(b)有节线

10.2.4 重费米子超导体的配对机制

在低温下,传导电子被周期分布局域磁矩的相干散射,以及散射过程中传导电子与局域 $4f$ 电子的杂化,形成新的重电子的能带.这是 Kondo 点阵模型对 Ce 基重费米子化合物的描述.重费米子超导体的超导机制,或重电子的配对机制,至今尚未搞清.根据一些实验现象,有人提出反铁磁自旋涨落导致重电子配对的说法.由于局域 $4f$ 电子具有磁矩,使 Ce -基重电子金属中可能存在以下几类磁有序状态:(1)局域磁矩之间通过极化的传导电子云间接交换作用而形成的长程反铁磁有序状态,对此类磁有序状态用中子衍射的方法可测出其周期长短和磁矩大小;(2)局域的 f 电子与极化的传导电子共同形成反铁磁自旋密度波;(3)在特定条件下,即一定的成分、磁场或压力情况下,系统的反铁磁状态不稳定,出现临界涨落,这种反铁磁自旋涨落在空间上有一定范围,但不能传播[55a].自旋涨落又称为顺磁子(paramagnon),与“磁子”相比,后者是长程的自旋波,可传播.自旋涨落是短程的、衰减的自旋波,只能在短的范围内传递自旋和动量.在一些 Ce 基合金相图上看到,超导基态的范围较小,它只出现在临界点附近,如 $CeRh_2Si_2$,见图 10.26.在此范围内长程磁有序已经不稳定,自旋涨落比较强劲.重电子之间通过交换顺磁子配对,成为超导电子[55b].在此观点上也有理论工作指出,高频自旋涨落对形成超导电子

对有贡献，而低频涨落不利于形成电子对[58].

对于 U-基重费米子的超导机制，不少作者认为用自旋涨落配对机制不合适.在这类超导体中 f 电子有两重性质，一部分是局域的，而另一部分则是巡游的，加入到传导电子中.在此类合金中，局域磁矩之间的 RKKY 间接交换作用使磁矩系统形成传播的磁激发子(传导电子中的巡游 f 电子与磁矩中的局域 f 电子有更强的关联)，当合金超导时，磁长程有序依然存在，传导电子之间通过交换磁激发子而配对[57a].在此类重费米子系统的相图中，超导相是"埋在"小磁矩形成的反铁磁相中.磁激发子是小局域磁矩(往往只有 $0.01\mu_B$/U 的量级)的集体运动模式，用非弹性中子散射实验可以确定这种磁激发子的属性.Naoto Metoki 等人用高分辨中子散射实验表明 UPd_2Al_3 在超导转变时，磁激发子能谱中同时出现能隙，并且此能隙大小和超导能隙有同样的温度关系[57b].他们还看到，在降温时伴随超导态的出现，磁激发子的能量有一个突增，若用磁场抑制超导转变，此突增不复存在，见图 10.27.

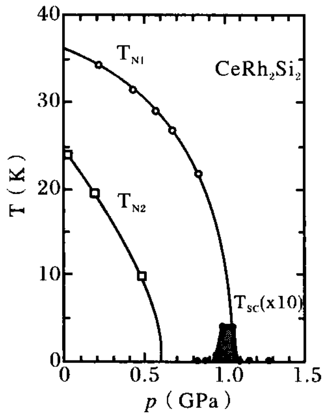


图 10.26 $CeRh_2Si_2$ 的 T-p 相图

T_N 为反铁磁相变温度，T_{SC} 为超导转变温度

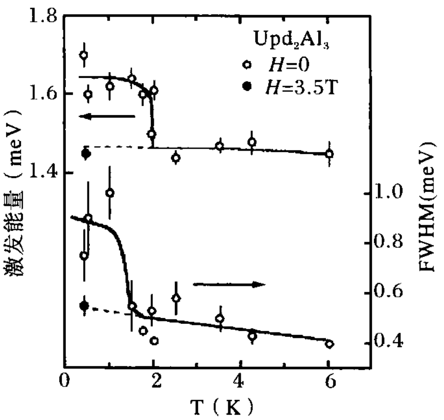


图 10.27 UPd_2Al_3 的磁激发子能量

10.2.5 超导与磁有序共存

超导电性与磁有序共存是凝聚态物理的重要课题.与超导共存的磁有序状态可能是多种多样的，如反铁磁长程序、反铁磁自旋密度波、自旋涨落、铁磁长程序、

磁矩螺旋排列等等.已发现超导有序与磁有序的共存方式有:交替出现,同时出现,出现在晶体的不同的位置,在微观范围共存等.在几十种重费米子超导体中,上述各种共存方式都可能遇到,因此重费米子超导体是研究共存现象的很好系统.图10.28中显示的磁结构是Ce离子磁矩的反铁磁排列,磁有序的周期与晶格公度.而图10.29显示的磁结构是Ce离子磁矩的螺旋排列,磁有序的周期与晶格非公度.从图10.30看出,在$CeCu_2Si_2$中A相(反铁磁自旋密度波)与超导相有一个同时共存的温度区域.

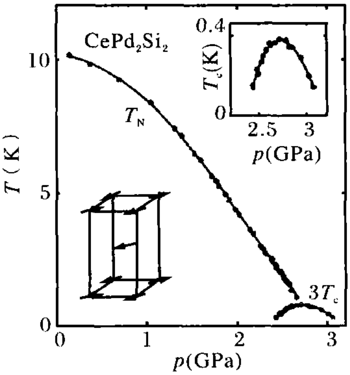


图10.28 $CePd_2Si_2$中Ce离子磁矩的反铁磁排列

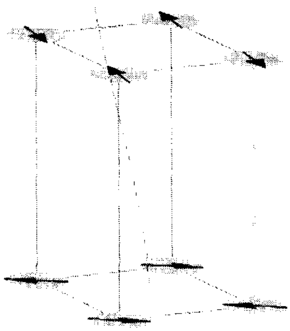


图10.29 $CeRhIn_5$中Ce离子磁矩的螺旋排列

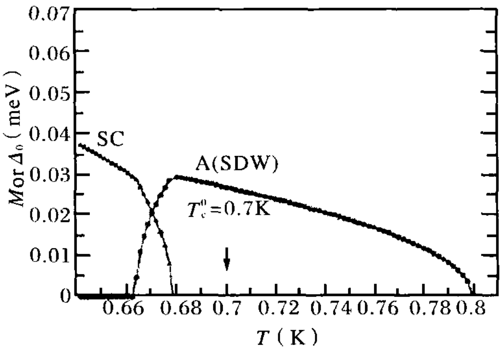


图10.30 $CeCu_2Si_2$中A相(反铁磁自旋密度波)与超导相有一个共存的温区

$CeRh_{1-x}Co_xIn_5$的实验结果为我们理解相应系统中超导与磁有序共存现象提供了有力的依据.$CeRhIn_5$在常压下的超导转变温度很低,直到2006年才确认它在90 mK的极低温下超导[47].然而从图10.31看到,随着Co原子逐渐替代Rh原子,T_N开始下降,当$x=0.4$时出现较高温度的超导转变.因是小原子取代大原子,晶格常数变小,相当于外加压力的效果.$x>0.6$时,反铁磁消失,在$0<x<0.6$的范围,超导有序和磁有序同时存在.$x=0.6$的系统已经接近临界成分,可以认为,在常压下的$T-x$相图上,$x=0.6$的成分是量子临界点.在$0.4<x<0.6$的范围,T_N变化明显而T_c基本保持常数,说明在此范围内反铁磁长程序对超导能隙影响不大.图10.32显示各成分样品的比热曲线,低温峰代表超导转变,高温峰代表反

铁磁转变.两个峰都存在表明超导相变和磁相变共存.有趣的是,每一条曲线两个峰下面包含的面积算出的总熵变都是一样的,这说明同样的重电子系统,同时对超导和反铁磁负责,只不过随着 Co 的增加,一部分对磁有序负责的电子转化为对超导负责,它们的总量没有变化[58].在量子临界点附近,重电子系统完成了从反铁磁到超导的转变过程,这是电子的强关联性质和量子效应的结果,其中有丰富的物理内涵,有待进一步深入探讨.

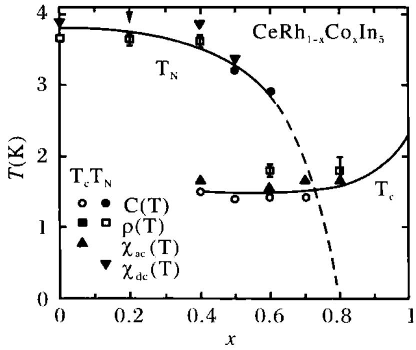


图 10.31　$CeRh_{1-x}Co_xIn_5$的 $T-x$ 相图

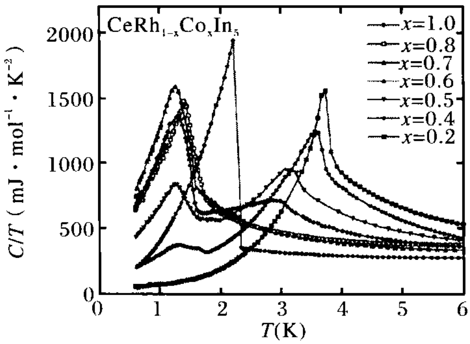


图 10.32　$CeRh_{1-x}Co_xIn_5$的比热曲线

小原子掺杂使系统从反铁磁向超导转变,中间经过量子临界点的现象,同样可直接加压得到.如对 Ce_2RhIn_8 加压,在 $P<1.0$ GPa 的压力下,系统为反铁磁,$P>1.7$ GPa时,系统为超导态,在两者之间超导与反铁磁共存.量子临界点在 $P=1.7$ GPa附近.

上述实验结果表明,改变成分或改变压力,或同时调节成分和压力,都可使系统达到量子临界点.在量子临界点,自旋涨落很强,而自旋涨落会存在量子临界点附近的一个范围,因而超导电性将在此范围内存在,使相图上出现磁和超导的共存区域.可以说,这些实验是支持自旋涨落配对机制的.

在重电子金属中绝大多数与超导共存的磁有序状态是反铁磁,磁的某种激发并不破坏超导电性,有的甚至可能是导致电子对形成的机制.

少数重电子金属的超导电性是在铁磁有序的背景中形成,如 UGe_2.UGe_2的结构如图 10.33,中子实验测得它在常压下居里温度 $T_{Curie}=53$ K,低温下 U 的磁矩为 $1.5\mu_B$,加压使 T_{Curie}下降,当压力为 13 kbar(1 bar $=10^5$ Pa)时,T_{Curie}降为 28 K,低温下 U 的磁矩也降为 $1.0\mu_B$,磁矩减小是因为 U 的 $5f$ 电子离域化加剧.磁化强度与温度的关系满足 $M=1-(T/Tc)^n$,$n=0.3$,与 3 维 Ising 模型吻合,如图 10.33.当磁矩小到一定时出现超导转变,尽管转变温度不高.从 $T-p$ 相图

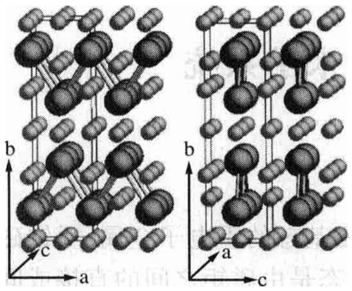


图 10.33 UGe_2的结构

大圆点是 U,小圆点是 Ge

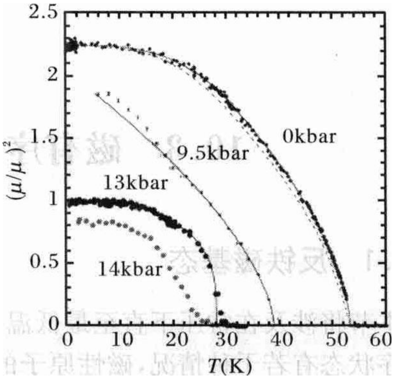


图 10.34 UGe_2在不同压力下(001)方向的磁化强度与温度的关系

(图10.35)看出,在 10～17 kbar 的压力范围,超导与铁磁有序共存[39]. 注意到 17kbar 的压力已抑制铁磁相变,应该在临界点附近,铁磁涨落较强,这里也存在磁涨落是破坏超导还是促成超导的问题.

UIr 的情况与 UGe_2同属超导与铁磁共存的系统,但二者也有差别. 从 UIr 的 $T-P$ 相图(见图 10.36)看到常压下它是铁磁 $F1$ 相,压力到 1.9 GPa 时,F1 相消失,出现另一个铁磁相 F2,但磁矩变得很小,约 $0.07\mu_B$/U. 进一步加压到 2.5 GPa 时,此铁磁相也消失,继而出现超导相,而超导转变温度还不到 0.2 K.

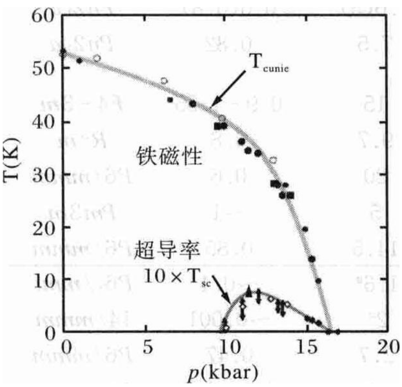


图 10.35 UGe_2的 $T-P$ 相图

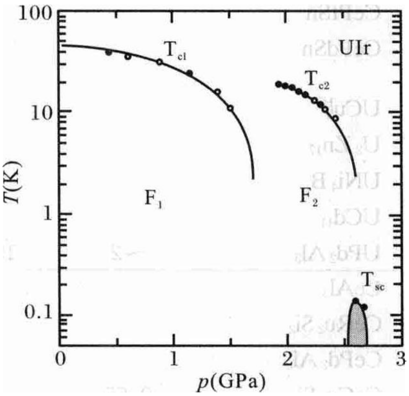


图 10.36 UIr 的 $T-P$ 相图

10.3 磁有序基态重费米子系统

10.3.1 反铁磁基态

本节将涉及在常压下直至最低温度呈现反铁磁基态的重电子金属.反铁磁长程有序状态有若干种情况,磁性原子的集体运动状态是由磁矩之间的直接或间接交换相互作用以及晶格电场对磁矩中局域电子轨道运动的影响所决定.有的是相邻磁矩反方向排列,形成反铁磁有序,与晶格周期公度;有的在交换作用和晶场作用的共同影响下磁矩可能形成螺旋排列,与晶格非公度;除了局域磁矩外,巡游的重电子自旋与局域磁矩之间也存在交换作用和电子之间的杂化,它们共同形成自旋密度波,这是反铁磁长程有序的另一种类型.如表 10.4 所示.

表 10.4 一些低温下出现反铁磁有序的重费米子系统

Compounds	$T_c(K)$	T^*(K)	T_N(K)	$\mu_s(\mu_B)$	Space group
$CeAl_2$		3.5	3.9	0.63	$Fd3m$
CeB_6		3	2.3	0.65	$Pm3m$
$CeCU_5$		4.8	4.1	0.42	$P6/mmm$
CeCUAu		~3	2.2	~0.8	$Pnma$
CePtSn		10	7.6(5)	0.6(0.8)	$Pn2_1a$
CePdSn		10	7.5	0.82	$Pn2_1a$
UCu_5^{HT}		nd	15	0.9 - 1.55	$F4-3m$
U_2Zn_{17}		nd	9.7	0.8	R^3m
UNi_4B		7	20	0.6	$P6/mmm$
UCd_{11}		10	5	~1	$Pm3m$
UPd_2Al_3	~2	15 - 20	14.5	0.85	$P6/mmm$
$CeAl_3$		4	1.6^a	~0.1	$P6_3/mmc$
$CeRu_2Si_2$		15	2^a	~0.001	$14/mmm$
$CePd_2Al_3$		19	2.7	0.47	$P6/mmm$
$CeCu_2Si_2$	0.65	10	$\sim1^a$	0.1 - 0.3	$14/mmm$

（续表）

Compounds	$T_c(K)$	T^*(K)	T_N(K)	$\mu_s(\mu_B)$	Space group
UCu_5^{LT}		nd	1^b	0.01	$F4-3m$
UPt_3	0.52,0.48	80	5^a	0.02	$P6_3/mmc$
UNi_2Al_3	1	～100	4.3	0.2	$P6/mmm$
URu_2Si_2	1.5	70	17	0.02	$14/mmm$
YbBiPt		～1	0.4	0.1	$F4-3m$
$CeCu_6$	4			$Pnma$	
$CePt_2Sn_2$	1	(?1)	(?)	$P4/nmm$	

其中有的同时也超导，T^* 是相干温度[42]

$CeAl_3$在很长时间被认为是费米液体顺磁基态的典型重电子金属，它的低温电子比热系数很大（$\gamma\approx1.62\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}$），电阻是温度的平方关系，在 1 K 以下磁化率与温度无关，完全符合费米液体理论. 1987 年 Barth 等人用灵敏的 μSR 手段测出 $CeAl_3$在 0.7 K 以下有内磁场（见图 10.37），这表明已出现磁有序，换句话说已发生反铁磁相变. 相变温度在 1.6 K 左右，因样品而异. 相变时 Ce 的磁矩仅有 $0.1\mu_B$[59].

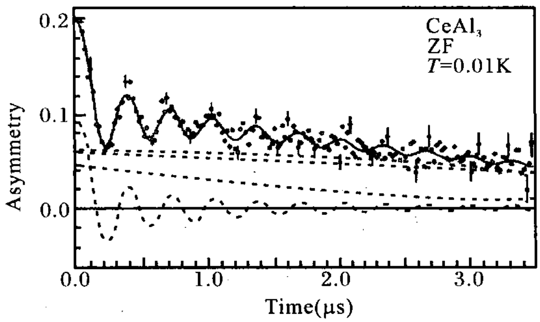


图 10.37 μSR 信号表明 $CeAl_3$在 0.7 K 以下有内磁场

面心立方金属 UCu_5在(111)面上磁矩平行排列，沿对角线方向是反铁磁排列，$T_N=15$ K，U 的磁矩大小在$(0.9\sim1.55)\mu_B$范围. 以上结果是通过中子衍射实验得出，如此大的磁矩表明 UCu_5是局域磁矩反铁磁系统. 比热测量显示，重电子态的形成在 15 K 以下，在更低温度，即形成重电子态以后的温度 1 K 左右，该系统又有一次反铁磁相变. μSR 的测量结果反映，此时 U 的磁矩只有 $10^{-2}\mu_B$的量级.

CePtSn 在相变温度以上表现自旋玻璃行为，它的反铁磁相变温度 $T_N \approx 7.5$ K，磁矩为 $0.6\mu_B$. 中子衍射研究显示它具有比较复杂的磁结构. 磁矩的方向躺在 (a, c) 面上，沿着 b 轴方向有非公度调制 [$q = (0, 0.418, 0)$]. 它在 $5K$ 附近出现第二次磁相变，此时磁矩为 $0.8\mu_B$，在 3 个主轴方向都有分量，但仍然在 b 方向调制 [$q = (0, 0.466, 0)$].

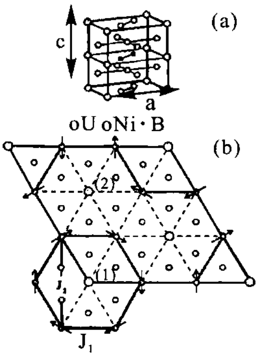


图 10.38

(a) $UNiB_4$ 的晶体结构；(b) (ab) 面原子分布图，其磁结构很复杂：带箭头的 U 磁矩呈反铁磁有序，其余 U (无箭头的大圆圈) 磁矩是无序的. 图中细实线代表一个原胞

菱形结构的 U_2Zn_{17} 在 9.7 K 发生反铁磁相变，U 的磁矩约 $0.8\mu_B$，在 (110) 面上磁矩之间铁磁相关，而在 c 方向是反铁磁排列.

六角结构的 $UNiB_4$ 的反铁磁相变温度约 20 K 左右，它的磁结构十分特别，见图 10.38. 图中 (b) 显示 (a, b) 面内各原子的排布，仅仅 2/3 的 U 磁矩为反铁磁有序排列，三角对称 (带箭头的小圆圈)，波矢 $q = (1/3, 1/3, 0)$，磁矩为 $1.2\mu_B$，在 (a, b) 面内，沿着 c 方向是铁磁排列. 另外 1/3 的 U 的磁矩 (大圆圈) 位于 N_i 的六角结构中心，这里 Ni 是非磁的原子. 图中标号 (1) 和 (2) 的两个位置的 U 所处的周围环境不同，这 (1/3) 的 U 磁矩之间是阻错的，处于无序状态[60].

10.3.2 铁磁基态

按照 Doniach 图像，在重费米子系统内存在 Kondo 相互作用和 RKKY 相互作用的竞争，见图 10.11. 在 $|J|$ 小的情况，系统的基态是磁有序态，这是 RKKY 间接交换作用所决定. 前面一节说过，多数情况是反铁磁有序. 然而，RKKY 交换常数的正负号随着磁矩之间的平均距离而变化，应该也可能存在 $J>0$ 的情况，造成铁磁有序. 目前已发现的铁磁基态重电子金属的例子很少，$CeAgSb_2$ 是其中之一. $CeAgSb_2$ 的铁磁基态可从磁化率测量认定，图 10.39 的结果反映它的磁化各向异性很明显. 若磁场在 c 方向，磁化率在 9.6 K 陡然上升，是铁磁相变的特征. 若磁场垂直于 c 方向，在相变温度磁化率变化很小. 从饱和磁化测量得出，Ce 在两个方向的磁矩分别为 $0.4\mu_B$ 和 $1.1\mu_B$. 比热曲线的形状对应典型的二级相变.

加压使 $CeAgSb_2$ 的铁磁相变温度下降 (图 10.40)，当压力超过 30 kbar 时，低温下先出现反铁磁有序，然后又转变为铁磁，在一个小的压力范围，看到两次磁相变. 在 35 kbar 附近，铁磁相消失，基态变成反铁磁. 35 kbar 可看做两个长程磁有

序基态之间相变的临界点，和 Ce 磁矩的平均间距缩小有关.基态的变化，包括在临

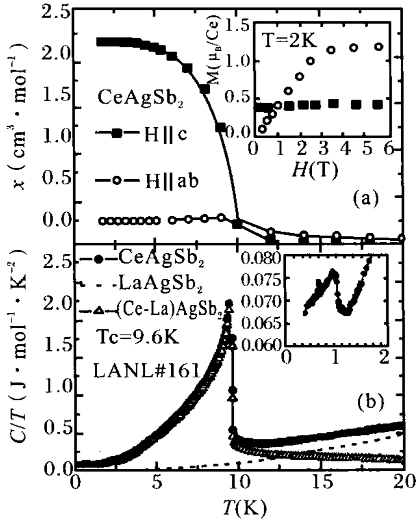


图 10.39 CeAgSb₂的磁化率和比热

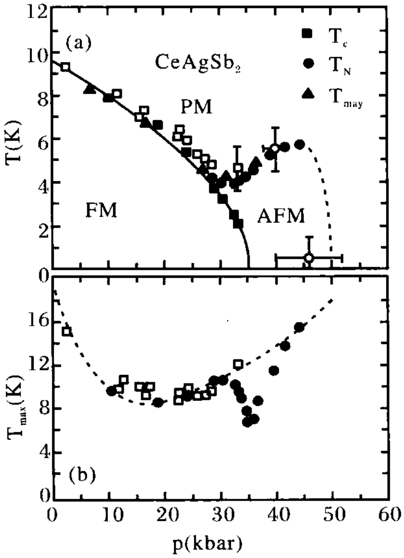


图 10.40 CeAgSb₂的 $T-p$ 相图

界点附近，没有改变电阻的费米液体特征，$\rho(T)=\rho_0+AT^2$，但在临界压力附近 ρ 和 A 的值发散(图 10.41)，可理解为在铁磁序与反铁磁序的转变过程中电子自旋

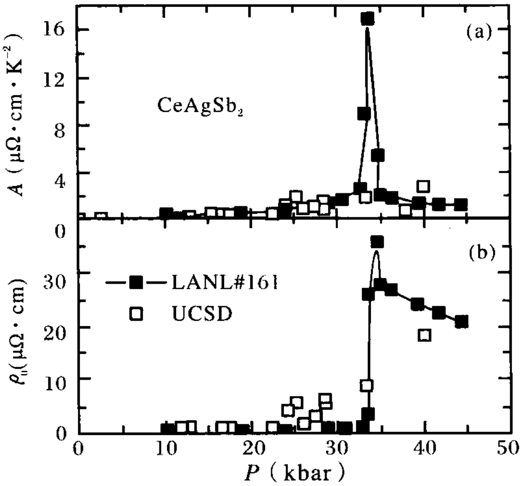


图 10.41 CeAgSb₂ 的电阻满足 $\rho(T)=\rho_0+AT^2$的规律，临界压力附近 ρ 和 A 的值反常

有较强的涨落，对导电电子的散射加剧．形成反铁磁后，电阻中 ρ_0 项比铁磁态高很多，而 A 值基本不变．

UIr_2Zn_{20} 是最早发现的 U 基重费米子铁磁体．低温电子比热系数 $\gamma \approx 450\ \mathrm{mJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}}$．铁磁转变温度 $T_{curie} = 2.1\ \mathrm{K}$．从图 10.42 的磁化率-温度曲线看到，2.1 K附近的磁化率急剧上升，并且趋于饱和，是铁磁相变的特征．100 K 以上的磁化率测量值遵从居里-外斯定律，按测量值算出居里常数，再进一步估算平均每个 U 的有效磁矩为 $\mu_{eff} = 3.6\mu_B$．但用测量饱和磁化强度的办法算出的平均每个 U 的磁矩 μ_{sat} 只有 $0.4\mu_B$，即有效磁矩比实际磁矩大得多，$\mu_{eff}/\mu_{sat} = 9$．这正是巡游电子铁磁性的特点，T. Mariya 在《Spin Fluctuation in Itinerent Electron Magnetism》一书中对此有具体说明．如果是局域磁矩系统，μ_{eff}/μ_{sat} 应接近 1．图 10.43 是 UIr_2Zn_{20} 的比热结果，其中有两点需要注意：一是相变比热反常的峰窄而对称，说明是一级相变；二是相变前后的 γ 值基本不变，说明巡游电子铁磁有序形成对费米面态密度没有明显影响．实线是无磁相变的对照样品 $ThIr_2Zn_{20}$ 的比热，UIr_2Zn_{20} 和 $ThIr_2Zn_{20}$ 的比热差 ΔC 是 UIr_2Zn_{20} 的磁有序对比热的贡献，插图中给出磁熵 S 的变化．

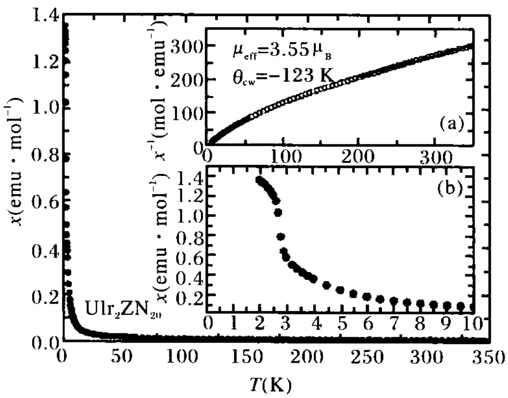


图 10.42　UIr_2Zn_{20} 的磁化率-温度关系，测量磁场为 0.1 T

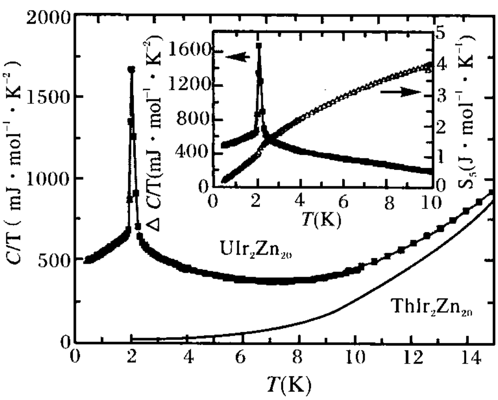


图 10.43　UIr_2Zn_{20} 的比热－温度关系

UIr_2Zn_{20} 的电阻温度曲线呈现一般重费米子金属的特征（见图 10.44）：在高温区电阻随温度下降而增大（Kondo 效应），经过极大值后电阻急剧减小（相干散射形成重电子能带）．电阻极大值温度在 Kondo 温度附近，铁磁相变减弱电子-电子之间的散射，因而在相变温度电阻有一个明显下折（图 10.44 插图）．不同压力下的电阻测量显示，加压使铁磁相变温度和 Kondo 温度都有所升高．

正交结构的 YbRhSb 是弱铁磁重费米子系统，低温电子比热系数 $\gamma \approx 370$ $\mathrm{mJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}}$，常压下铁磁相变温度为 2.7 K，见图 10.45. 由于晶场的影响，YbRhSb 的磁化率是各向异性的. 从低温下三个主轴方向的自发磁化测量值算出，a，b，c 方向的磁矩大小分别为 $0.0018\mu_B/\mathrm{Yb}$，$0.0032\mu_B/\mathrm{Yb}$，$0.0013\mu_B/\mathrm{Yb}$. 在三个方向的磁化曲线都显示明确的磁滞回线(图 10.46)，表明是铁磁有序. 弱铁磁有序的来源是各向异性的晶场效应与磁交换相互作用竞争的结果.

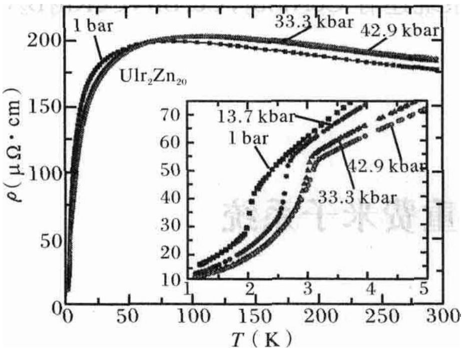


图 10.44 $\mathrm{UIr_2Zn_{20}}$ 的电阻－温度关系

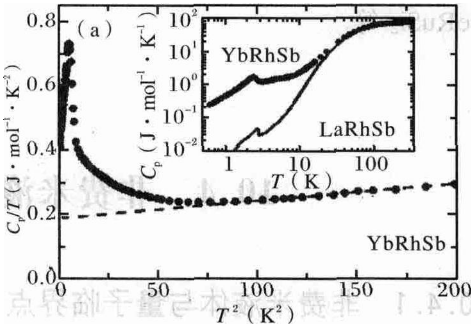


图 10.45 YbRhSb 的比热测量结果

四角结构的 $\mathrm{Ce_2PdGa_{12}}$ 的磁化率也是各向异性的，见图 10.47. 在 c 方向加磁场，看到在 11 K 温度有一尖峰，表明是反铁磁相变. 若在 ab 面上加磁场，在 3 K 附

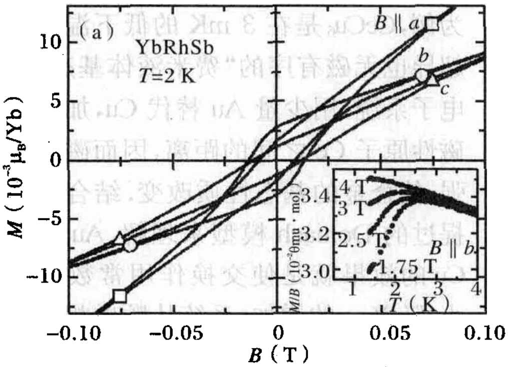


图 10.46 YbRhSb 在 3 个主轴方向都显示磁滞回线

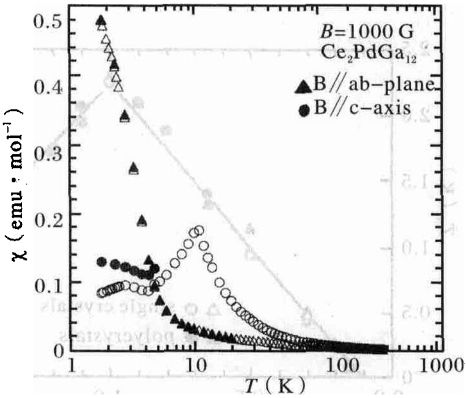


图 10.47 $\mathrm{Ce_2PdGa_{12}}$ 的磁化率测量结果

实心点代表场冷，空心点代表零场冷

近磁化率陡升，呈现铁磁特征．Ce_2PdGa_{12}中 Ce 的平均磁矩约为$2.5\mu_B$，在 11 K 反铁磁排列，温度降到 3 K 以下在 ab 面上又有净的铁磁分量．2 K 温度的磁化测量显出磁滞回线，更证明它的铁磁基态．

从以上几个例子的分析我们看到尽管基态都是铁磁有序，但有的以局域磁矩的取向为主，有的是以巡游电子的行为为主，铁磁有序的形成机制涉及到磁的交换作用和晶场作用等因素，对上述几种重电子合金，铁磁基态具体形成原因是不尽相同的．此外，目前已报道的铁磁基态重电子系统还有 $CeNiSb_3$，Ce_4Bi_3，$CeRh_3B_2$，$CeRuSi_2$ 等．

10.4　非费米液体重费米子系统

10.4.1　非费米液体与量子临界点

朗道费米液体(LFL)的主要低温物理性质与温度的关系为：电子比热系数(C_{el}/T) = 常数，磁化率 χ = 常数，电阻 $\Delta R\propto T^2$；非费米液体(NFL)行为则不遵守这些温度规律，如：低温下电子比热系数$(C_{el}/T)\propto-\ln T$，磁化率 $\chi\propto-\ln T$，电阻 $\Delta R\propto T^{\alpha}$，$\alpha=1$，或 1 与 2 之间．

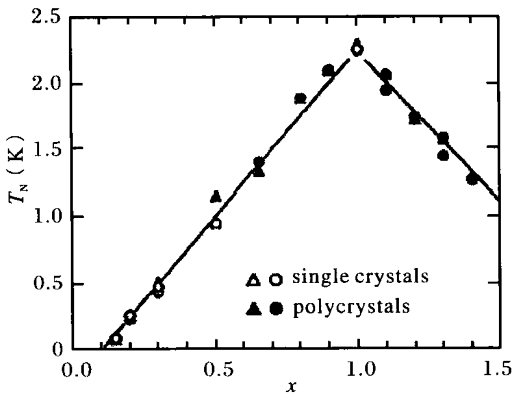


图 10.48　$CeCu_{6-x}Au_x$的 $T-x$ 相图

以 $CeCu_{6-x}Au_x$的基态随成分变化为例，$CeCu_6$是在 3 mK 的低下温既不超导也无磁有序的"费米液体基态"重电子系统，用少量 Au 替代 Cu，加大了磁性原子 Ce 之间的距离，因而磁性增强，使合金的基态性质改变．结合前面提过的 Doniach 模型来理解，Au 替代 Cu 的效果就是使交换作用常数 J 减小，随着 x 的增加，系统从顺磁相变为长程磁有序相，其临界成分为 $x=0.1$．从 $CeCu_{6-x}Au_x$的相图(见图 10.48)看出，当 x 超过 0.1 时，系统的基态为反铁磁基态．$x=0.1$ 是费米液体与反铁磁之间的相变点，即量子临界点(QCP)．处于

QCP 的系统往往表现 NFL 特性,它们的物理机制尚无定论.下一节我们从现象入手,对产生 NFL 的机制进行初步分析.

10.4.2 $CeCu_{5.9}Au_{0.1}$的非费米液体特性

$CeCu_{6-x}Au_x$中 x 较大的样品是反铁磁基态.反铁磁长程有序的起因是 Ce 的磁矩之间的交换相互作用,当 Au 的含量小到一定程度时,交换作用不足以维持长程磁有序,磁关联开始减弱,系统由反铁磁相转变为 LFL 相,这样的相变不是由热运动引起,而是量子效应的结果,因而是量子相变.在 QCP 附近,量子自旋涨落与磁性交换作用的竞争,造成系统反铁磁不稳定,同时电子系统的各种物理行为极为反常,不遵从 LFL 理论.

图 10.49 的电阻测量实验结果显示,在 QCP 两侧的样品,电阻-温度都符合 LFL 关系,即 $\Delta R \propto T^2$,而在 QCP 附近的样品则呈现 NFL 行为,电阻是温度的线性关系[61].

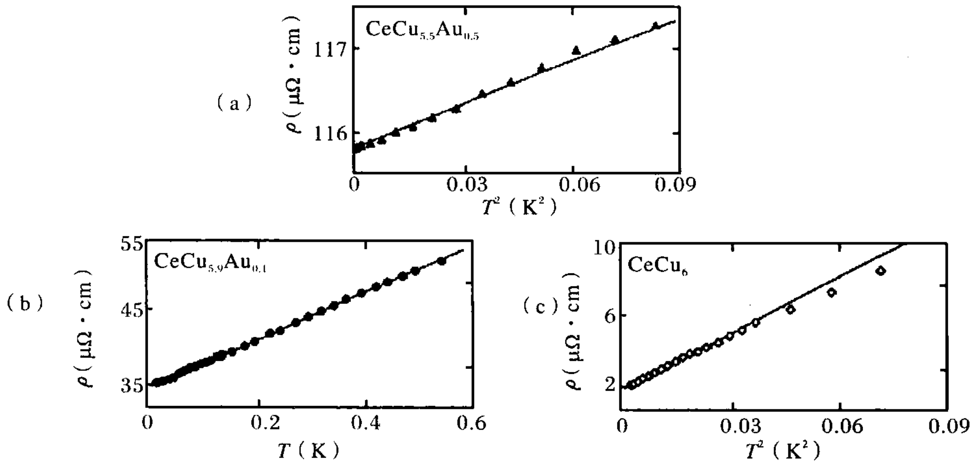


图 10.49 在 QCP 附近样品 $CeCu_{5.9}Au_{0.1}$的极低温电阻呈现 NFL 行为

(a)和(c):电阻率与 T^2 成正比,费米液体行为;(b):$x=0.1$ 为临界成分,电阻率与 T 为线性关系,非费米液体行为

不同成分 $CeCu_{6-x}Au_x$的低温比热也明显反映临界成分样品的 NFL 行为.从图 10.50 看到,对 $x=0.1$ 的样品,C/T(即 γ)与 lnT 是很好的线性关系[62].再看 $x=0$ 的样品,随温度降低 C/T 趋于常数,接近费米液体行为,而对 $x>0.1$ 的样品在反铁磁相变温度有一个反常比热峰.

除改变成分可影响交换常数 J，从而引起基态变化外，还可以通过改变压力和磁场达到同样效果. 图 10.51 显示，反铁磁基态样品 $CeCu_{6-x}Au_x$（$x=0.2$）加压时反铁磁相变温度下降，当压力加到 3.2 kbar 时反铁磁长程序消失，系统达到 QCP，与常压下 $x=0.1$ 的样品有同样的 NFL 行为，即 C/T 与 $\ln T$ 是线性关系.

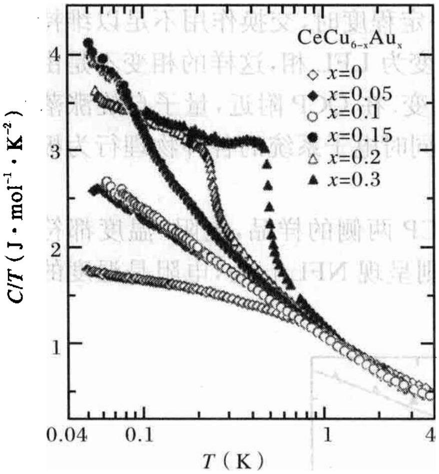


图 10.50　不同成分 $CeCu_{6-x}Au_x$ 的低温比热

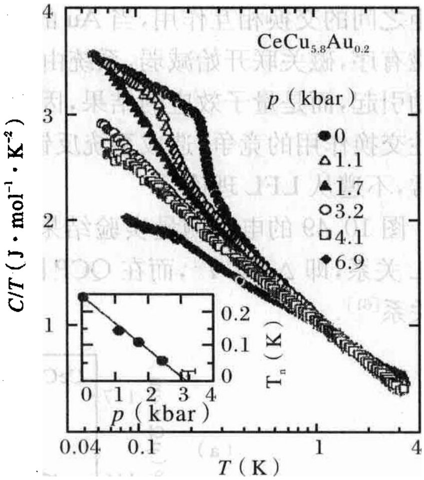


图 10.51　反铁磁基态样品 $CeCu_{6-x}Au_x$（$x=0.2$）加压到 3.2 kbar 时，反铁磁长程序消失，系统达到 QCP，C/T 与 $\ln T$ 是线性关系.

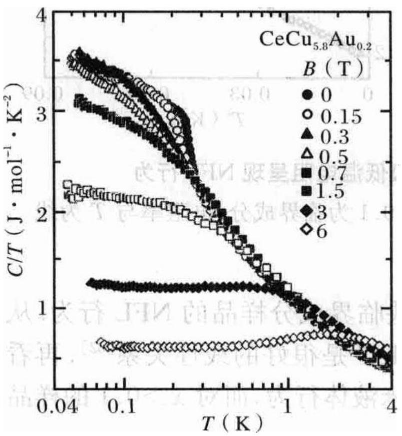


图 10.52　加不同磁场对比热的影响

图 10.52 是用加磁场的方法代替加压，同样有破坏反铁磁长程序，向 NFL 过渡的趋势，继续加大磁场，C/T 逐渐变得与温度无关，又回到 LFL 基态.

与 $CeCu_{6-x}Au_x$ 类似的还有 $CeCu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$ 等重费米子系统，它们的共同之处是通过改变成分、磁场、压力都可以使它的基态到达 QCP 附近，此时样品的性质不能用 LFL 理论说明. 在 QCP（临界成分、临界磁场或临界压力）附近的样品，其行为与系统的量子自旋涨落有关，自旋涨落加强了准粒子之间的相互作用，导致

有效质量和散射截面随温度而急剧变化,从而影响物理性质与温度的关系.

在10.2中涉及的重费米子系统中,有不少是在一定压力下才由反铁磁基态转变为超导基态.加压力使 T_N 下降,在临界压力以上,反铁磁被破坏,超导态得以存在.在临界压力附近,系统表现NFL行为,这和上面提到的例子是雷同的.

10.4.3 $CeNi_2Ge_2$的非费米液体特性

有的重费米子系统在常压下就基本上表现NFL行为,如 $CeNi_2Ge_2$,它在极低温度处于QCP附近.实验得出,不加磁场和压力的情况下 C/T 与 $\ln T$ 是很好的线性关系,加磁场则使系统偏离QCP,向LFL行为过渡,见图10.53.

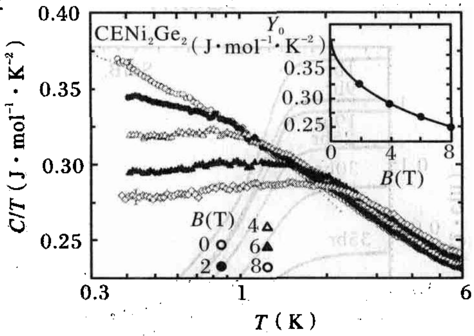


图10.53 $CeNi_2Ge_2$的低温比热

10.4.4 NFL重费米子超导体

这类材料的基态是超导态,超导转变温度很低,在正常态它表现非费米液体行为.如 UBe_{13} 是最早发现的重费米子超导体之一,它的 T_c 为0.9 K,当磁场超过上临界场时进入正常态,比热 C/T 为温度的对数规律,呈现明显的非费米液体特征.

10.5 其他类型重费米子系统

10.5.1 费米液体基态重费米子系统

自从1987年用 μSR探测出原来认为是费米液体基态的 $CeAl_3$ 和 $CeRu_2Si_2$ 在很低温度下也有微弱磁性,当时还没有明确否定是费米液体基态的只有 $CeCu_6$ 和 $CePt_2Sn_2$.

前面提到,若用超过0.1的Au替代 $CeCu_6$ 中的Cu,它就变为反铁磁基态.因此 $CeCu_6$ 是在磁有序相的边沿,实际上在10 K以下会有一些短程的磁关联存在.μSR实验直至40 mK尚未发现磁相变的迹象,直到2000年H. Tsujii用测量交流磁化率的方法看到 $CeCu_6$ 在2 mK附近有一个峰,显示出现反铁磁有序.

$CePt_2Sn_2$的基态是否费米液体，至今多种实验的结果还有矛盾，和样品质量有关. 有的文献报导表示样品在 1 K 温度以下发现相变比热峰，磁化率显示有反铁磁行为，但又怀疑是由于晶格畸变引起. 用不发生畸变的样品，就测不出磁有序，中子实验只探测到自旋涨落.

10.5.2　Kondo 绝缘体

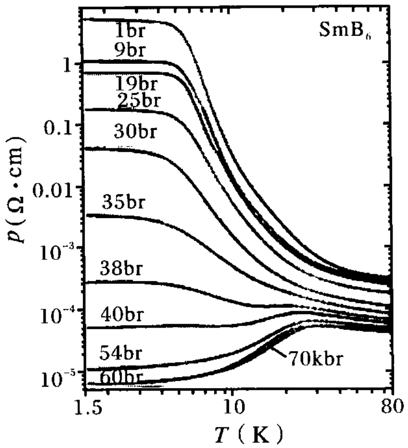


图 10.54　压力下 SmB_6低温电阻行为的变化

重费米子系统的基态除了反铁磁、铁磁、超导、费米液体、非费米液体以外，后来又发现另一类基态性质，即半导体行为，称作 Kondo 绝缘体. 至今发表的这类重费米子系统有：SmB_6，CeNiSn，$Ce_3Bi_4Pt_3$，FeSi 等近 20 种金属化合物. SmB_6是发现最早并研究得较多的对象，常压下它的低温电阻呈现典型的半导体行为，载流子浓度很低，能隙很小. 实验证明：加压、磁场或掺杂都可能使能隙减小，最终消失，从半导体基态变成费米液体基态. 图 10.54是 SmB_6 加压实验的电阻变化. 40 kbar 左右是使电阻行为转变的临界压力，到70 kbar时已是典型的金属行为[63a].

J. C. Cooler 等人报道了类似的实验结果[63b]，作者还测量了不同压力下的 Hall 系数，显示在基态转变过程中载流子浓度增大了 4 个量级，见图 10.55.

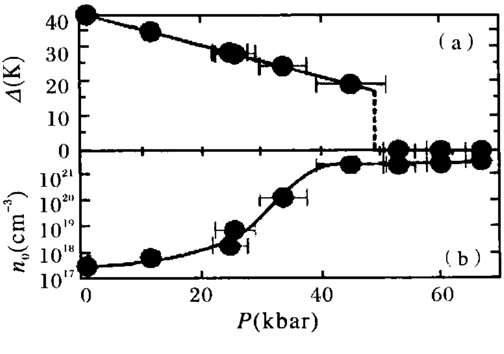


图 10.55　压力下 SmB_6载流子浓度变化 4 个量级

另一个研究较多的 Kondo 绝缘体是 CeNiSn. 图 10.56 是在三个主轴方向的电导率 ρ,按 $\rho-T$ 曲线算出的 a,b,c 方向上的能隙分别为:2.4 K,5.5 K,5.0 K[64]. Kondo 绝缘体在极低温下形成能隙的事实还可以从其他实验结果验证,但能隙形成的机制目前存在不同的说法.

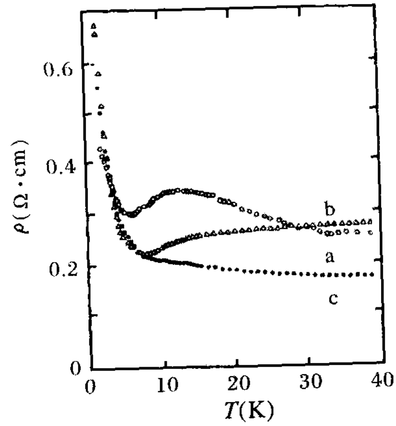


图 10.56　CeNiSn 在三个主轴方向的电导率 ρ

第 11 章　低温比热

11.1　引　　言

比热是凝聚态物质最重要的宏观参量之一. 按比热定义, $C_V=\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}=\frac{T\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}$. 这里 $\mathrm{d}Q$ 是使物体升温 $\mathrm{d}T$ 所需要的热量, $\mathrm{d}S$ 则是物体系统的熵变化量, 系统的宏观参量是相应微观量的统计平均. 著名的玻尔兹曼关系 $S=k_B\ln w$ 把宏观量 S 与系统的微观状态数 w 用一个简洁的公式联系起来, w 越大表明系统越混乱, 反之 w 小意味着有序. 设想一个由 N 个自旋为 1/2 的磁矩组成的磁系统, 在高温下处于顺磁状态, 系统的微观态数为 2^N. 在很低温度由于磁矩之间的交换相互作用, N 个磁矩有序地排列起来, 在绝对零度, 系统只有一个微观态, 这部分磁熵为零. 这一简单例子, 清楚地反映了系统微观态与熵之间的关系. 微观状态的任何变化, 必将引起熵的改变, 这就是我们研究比热的意义所在.

在实际的系统中, 熵的组成是复杂的, 如磁性合金的熵包括晶格振动熵、电子运动熵、磁矩转动熵等的总和. 有些固体的分子(如 C_{60} 分子)本身除了质心振动外还有转动, 因此晶格熵中应包括振动自由度和转动自由度的贡献.

总之, 系统的熵是指各子系统的熵之总和, 所以比热中也应含有各子系统的贡献. 这里所说的子系统可以是晶格系统、电子系统或磁矩系统等, 也可以是指某一个自由度.

在很低温度下, 由于晶格振动变得很弱, 其他子系统的比热贡献越来越突出, 这对我们通过低温比热研究很多现象的微观机制十分有利. 系统、子系统的熵或微观状态数与微观粒子之间的相互作用及能级分布密切相关, 因此研究比热与温度的依赖关系能够提供被测量的系统许多极其有用的微观信息. 比热研究还有助于认识各类相变及临界点附近的标度规律.

重费米子系统的发现也是源于低温比热的研究，巨大的电子比热直接反映出电子之间极强的关联作用.

在下面几节中主要分析固体比热的几项主要贡献.

11.2 晶格比热

11.2.1 晶格振动模式

三维固体的晶格振动一般用声子来描述，每一种振动模式表示一种声子的频率. 按量子理论，声子的能量是量子化的，可为

$$\left(n_j + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j, \quad (n_j = 0,1,2,\cdots).$$

声子系统遵从玻色统计，每一种振动模式的平均能量为

$$\bar{E}_j(T) = \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_B T} - 1}. \tag{11.1}$$

温度越高，$\bar{E}_j(T)$越大. 如果把$\hbar\omega_j$看做一个频率为ω_j的声子能量，那么$\bar{E}_j(T)/\hbar\omega_j$可以看做在温度$T$的平均声子数. 显然，$\omega_j$越大则平均声子数越小.

由N个原子组成的固体，总的振动模式数应为$3N$. 这样晶格振动（即声子系统）的总能量为

$$\bar{E}(T) = \sum_{j=1}^{3N}\bar{E}_j(T),$$

晶格比热为

$$c_V = \frac{d\bar{E}(T)}{dT} = \sum_{j=1}^{3N}\frac{d\bar{E}_j(T)}{dT}.$$

$3N$个振动模式的具体频率（或波长）取决于诸多因素，如原子的质量、原子间结合力大小、边界或界面情况、晶体结构等. 这些振动模式基本上与温度无关，温度的高低只是影响每一种振动模式的声子数. 如果我们定义声子频率的分布函数（即声子谱）$f(\omega)$为在频率范围$\omega \sim \omega + d\omega$之间的振动模式数，则有

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^\infty f(\omega)d\omega = 3N, \\ &\bar{E} = \sum_{j=1}^{3N}\bar{E}_j(T) = \int_0^\infty E(T,\omega)f(\omega)d\omega, \\ &c_V = \int_0^\infty \frac{dE(T,\omega)}{dT}f(\omega)d\omega. \end{aligned}\right\} \tag{11.2}$$

11.2.2　声子谱

为了数学处理的方便,固体比热理论中有两个重要的模型.

爱因斯坦模型对晶格振动采用了最简单的假设,即假设晶格中各原子的振动可以看做相互独立的,且所有原子的振动都具有一样的频率 ω_E. 对这样的声子谱,计算起来就很容易了,从(11.1)式和(11.2)式可算得

$$c_V = 3Nk_B \frac{(\hbar\omega_E/k_BT)\exp(\hbar\omega_E/k_BT)}{[\exp(\hbar\omega_E/k_BT) - 1]^2}. \tag{11.3}$$

这一模型基本上和实验相符,但在 $T \ll \hbar\omega_E/k_B$ 时计算值明显比实验值小. 这里 $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ 称为爱因斯坦温度.

爱因斯坦模型在很低温度下不能很好地描写实际固体,原因在于它不包含在很低温度下起主要作用的低频振动模式. 但在有些情况下用爱因斯坦模型更为合适,如杂质或缺陷引起的局域振动模式,特别是杂质原子的质量和尺寸与母体相差甚大的情况. 例如在金属 Pd 中吸进很多氢,氢的质量很小,其振动频率超出 Pd 的声子谱之外,用爱因斯坦模型描写氢的局域振动是很合适的. 见图 11.1.

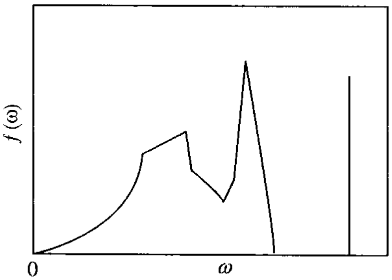


图 11.1　Pd-H 材料的声子谱

德拜模型把固体看成连续介质,声子谱 $g(\omega) = A\omega^2$,(A 为常数). 考虑到总的振动模式数为 $3N$,ω 从零开始,最大到 ω_D,ω_D 叫德拜频率,$\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ 为德拜温度.

在低温下晶格振动以长波为主,因此德拜模型更符合实际固体的情况.

实际晶体的声子谱比较复杂,但也有一定规律:相同晶体结构的材料具有大致相同形貌的声子谱. 所有面心立方结构的固体声子谱如同图 11.1 中 Pd 的声子谱,只是它们的最大频率不同,Ni 的最大频率比 Cu 高,Cu 的最大频率比 Pd 高. 与此相仿,所有体心立方结构的固体的声子谱形状都与钠一样,如图 11.2 所示[65].

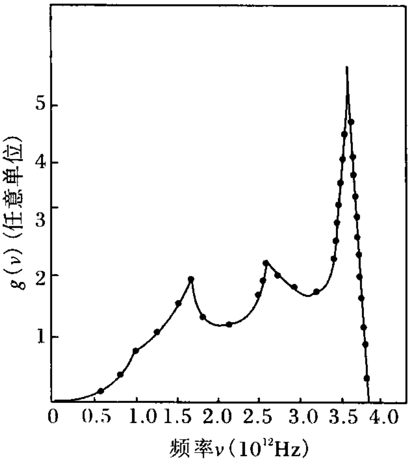


图 11.2　金属钠的声子谱

11.2.3　德拜温度和德拜函数

按德拜模型，晶格比热可写为

$$c_V = 9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{e^x x^4 dx}{(e^x-1)^2} = 3Rf_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right), \tag{11.4}$$

式中

$$f_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{e^x x^4 dx}{(e^x-1)^2}, \tag{11.5}$$

叫德拜比热函数，简称德拜函数. 当 $T \ll \Theta_D$ 时，积分值基本上与 T 无关，为一常数.

从(11.4)式看出，c_V，Θ_D 和 T 三个量中只有两个量是独立的. 若已知某固体的 Θ_D，则很容易算出给定温度 T 的比热 c_V. 反之，若测量出某一温度 T 的比热 c_V，则可以算出该温度下的 $\Theta_D(T)$. 由于德拜模型的声子谱与实际材料声子谱有差别，从而比热测量值确定的 $\Theta_D(T)$ 不是常数，在低温下的值有时与高温值差别很大，见图 11.3[66]. 在低温下只有声子谱中的低频部分主要对比热有贡献，因此低频声子态密度权重小的固体，低温下 Debye 温度的值偏大. 一般情况下教

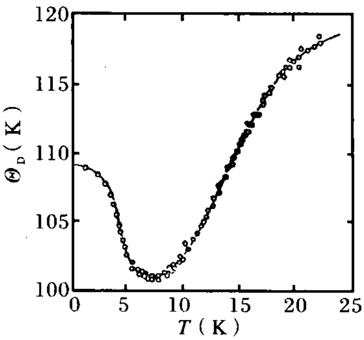


图 11.3　金属铟的德拜温度 Θ_D 随温度的变化

数据取自：J. B. Clement and E. H. Quinnell. *Phys. Rev.* 92, 258(1953)

科书上给出的 Θ_D 都是低温值，按低温下晶格比热项 βT^3 的系数得出：$\Theta_D=\left(\frac{1\,944}{\beta}\right)^{1/3}$. 表 11.1 给出一些固体的德拜温度[67].

表 11.1 一些固体元素的德拜温度

元素	Θ_D	元素	Θ_D	元素	Θ_D
Ag	225	Ga	320	Pd	274
Al	428	Ge	374	Pt	240
As	282	Gd	200	Sb	211
Au	165	Hg	71.9	Si	645
B	1 250	In	108	Sn(灰)	260
Be	1 440	K	91	Sn(白)	200
Bi	119	Li	344	Ta	240
金刚石	2 230	La	142	Th	163
Ca	230	Mg	400	Ti	420
Cd	209	Mn	410	Tl	78.5
Co	445	Mo	450	V	380
Cr	630	Na	158	W	400
Cu	343	Ni	450	Zn	327
Fe	470	Pb	105	Zr	291

德拜温度反映固体中原子振动的平均频率大小，它和原子质量及原子之间的结合力有关. 在物理学中固体的许多性质与原子振动、原子质量及原子间结合力有关，因而它们在很大程度上可用德拜温度来代表. 这样，德拜温度已经离开了它原来的意义，而成为一个重要的具有广泛意义的物理量[68].

1. 电阻率与德拜温度

E. Grüneisen 根据电导率的 Bloch 理论导出如下公式

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty}=\frac{20}{x^4}\int_0^x\frac{\xi^4\mathrm{d}\xi}{\mathrm{e}^\xi-1}-\frac{4x\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1},\quad\left(x=\frac{\Theta_R}{T}\right).$$

σ_∞ 为高温电导率值，$\sigma=\sigma(T)$ 为温度的函数. 用 Grüneisen 公式从测量的 $\sigma(T)$ 值确定的德拜温度 Θ_R 与从测量的低温比热值确定的 Θ_D 基本上一致.

2. 熔点与德拜温度

Lindemann 给出德拜温度 Θ 与熔点 T_m 的关系为 $\Theta_m=B\left(\frac{T_m}{MV^{2/3}}\right)^{1/2}$. 式中 M 为平均原子量，V 为平均原子体积. $B\approx115$，近似为一常数.

3. 压缩系数与德拜温度

压缩系数与德拜温度之间有

$$\Theta_\kappa = \frac{\hbar}{k_B}\left(\frac{5r_0}{m\kappa}\right)^{1/2}.$$

式中，κ 为压缩系数，m 为原子质量，$2r_0$ 为原子间距.

4．热膨胀系数与德拜温度

从热力学公式可得出热膨胀系数 β 与 κ 和 c_V 的关系式：$\beta=\frac{\gamma\kappa c_V}{V}$，$\gamma$ 为 Grüneisen 常数，测出 $\beta(T)$，它应该类似德拜函数的形式 $D\left(\frac{T}{\Theta}\right)$，从而可确定德拜温度 Θ_β.

5．弹性系数、硬度等与德拜温度

固体的弹性系数、硬度等性质都和德拜温度有关.从不同固体的德拜温度的比较可以判断它们物理性质之间的差异.

11.2.4 定容比热 c_V 和定压比热 c_p

在实际测量时，只能得到 c_p，因此需要 c_V 的精确值时，应该加以适当修改.按照热力学公式

$$c_p - c_V = \frac{TV}{\kappa}\beta^2 = \frac{V\beta^2}{\kappa c_p^2}c_p^2 T = Ac_p^2 T, \tag{11.6}$$

式中，$A=\frac{V\beta^2}{\kappa c_p^2}$ 基本上不随温度而变.对某种固体，只要在任意一温度测出膨胀系数、等温压缩系数和 c_p，即可算出 A 值（V 为摩尔体积）.

多数固体在室温的 $(c_p - c_V)/c_p$ 约为 5%.

11.2.5 非晶固体的声子比热

德拜模型在低温下与实验结果很好地符合，这是因为在低温下长波声子的激发对比热贡献起主要作用，可以把晶体看成连续介质，与固体内原子的排布无关.如此说来，非晶固体也应可以用德拜模型来描述低温比热的温度规律.实际测量结果则不是这样，图 11.4 是三种不同材料的晶态与非晶态固体在低温下的比热值与用德拜理论得出的值之比[69].可以看出，当 $T<\Theta_D/100$ 时，晶态的实验值与德拜理论一致.温度较高时两者有所偏差，这是实际声子谱与德拜谱之间的差别所致.在低温下，三种非晶态的比热都比晶态明显地大，并且偏离德拜理论给出的值.归纳许多非晶绝缘体的低温比热，可以写成两项：

$$c_V^{\text{非晶}} = aT + \beta T^3,(0.1\ \mathrm{K} < T < 1\ \mathrm{K}). \tag{11.7}$$

其中，βT^3 仍然为声子比热贡献，而线性项 aT 为非晶结构造成.

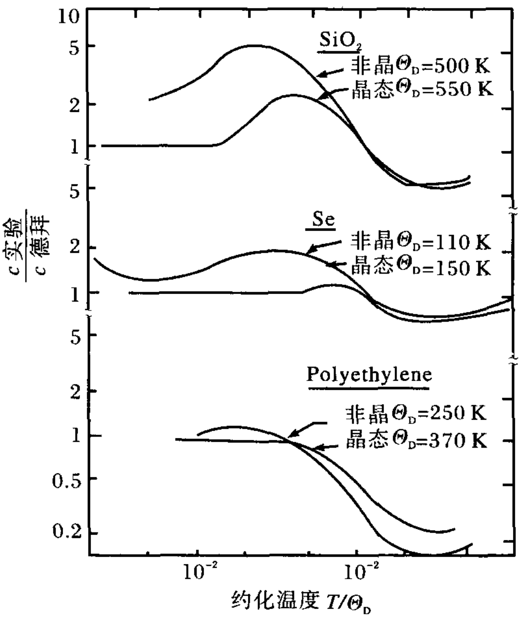


图 11.4 三种固体材料的低温比热,晶态与非晶态的比较

非晶固体的这一普遍行为说明存在一种低能激发态,而这种状态未被包含在简谐振动的假设之中,从而导致对德拜理论的偏离.除比热外,在热导、声学性质、介电性质的测量上都观察到这种低能激发态的表现.

由于非晶态的无序结构,某些原子可以具有两个能量极小的位置,如图 11.5

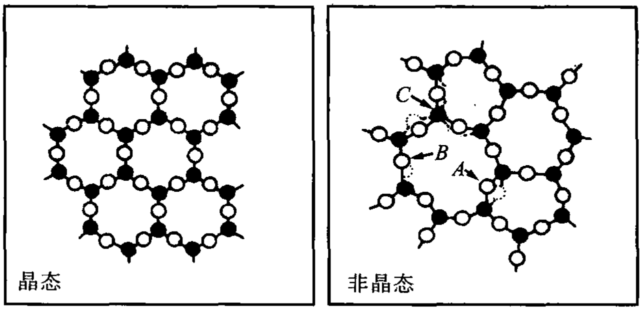


图 11.5 晶态和玻璃态 SiO_2 结构的比较

黑球为 Si 原子,白球为 O 原子.在玻璃态 SiO_2 中许多 O 原子可在两个亚稳态之间变动,A,B 和 C 指三种不同的方式

所示.目前这一个模型能较好地解释由此而形成的低能激发对各种低温物性的影响.一个原子有两个亚稳位置,好比在双势阱中,可以通过隧道效应穿过中间的势垒 V_0,由一个能态转变成另一个能态,见图 11.6.

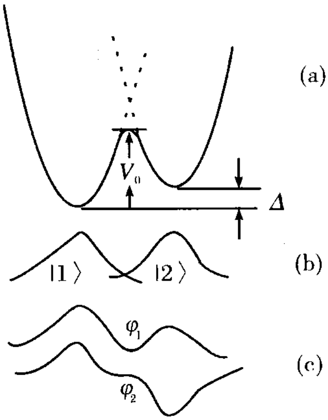


图 11.6 双势阱模型

在双势阱中运动的原子不再是简谐振动,这是一种高阶的、非简谐的振动状态.两个势阱能量极小值之差为 Δ,这与具体的体系有关.每一个双能级势阱都可以发射和吸收声子,这是低温下发生低能激发的原因.低能激发的态密度 $\overline{\rho_0(E)}$ 即双势阱的态密度,它是一个常量,可以求出,它对比热的贡献

$$c'_p = aT \propto \overline{\rho_0(E)}T. \qquad (11.8)$$

这就很好地解释了非晶固体在极低温下的附加线性项.

11.3 电子比热

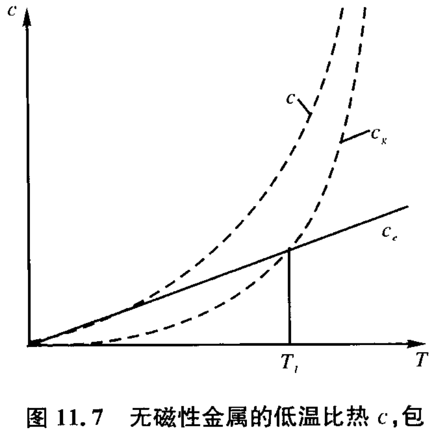


图 11.7 无磁性金属的低温比热 c,包括电子比热 c_e 和晶格比热 c_g. 在 T_1 以下电子比热为主要贡献

11.3.1 电子比热系数

如果没有磁的贡献,低温下金属的比热可写为两项之和:$c_V = \gamma T + \beta T^3$.在很低温度,晶格比热 βT^3 更快地趋于零,电子比热反而成为主要的贡献,见图 11.7.若电子比热与晶格比热相等的温度为 T_1,实验得出 Cu 的 T_1 为 4 K,钠的 T_1 为16 K.

这里所说的电子比热,实质上是指电子的平动自由度对比热的贡献,电子自旋运动的贡献则归并到磁比热中来考虑.

在经典情况,每个电子的平动能量为 $\frac{3}{2}k_BT$,其热容应为 $\frac{3}{2}k_B$.由于量子效应,金属中的自由电子并不是都对比热有贡献,真

正有贡献的只是费米面附近约 $2k_BT$ 能级范围的电子.电子比热只和费米面处的态密度成正比,而和金属总的自由电子数无关.

理论上,低温下的自由电子比热为

$$c_e = \frac{1}{3}\pi^2 k_B^2 T \cdot N(E_F) = \gamma T,$$

式中,电子比热系数为 $\gamma = \frac{1}{3}\pi^2 k_B^2 N(E_F)$.不难看出,$\gamma$ 的大小直接反映该金属的费米面态密度 $N(E_F)$,表 11.2 给出若干金属或半金属的 γ 值.

表 11.2　一些固体元素的电子比热系数和德拜温度

(γ 的单位:10^{-4} J · mol^{-1} · K^{-2})

金属	Θ_0	γ	金属	Θ_0	γ
Ag	225	6.09	Na	158	13.7
Al	426	13.6	Nb	250	88.2
Au	164	7.0	Ni	440	72.8
Ba	110	27.0	Os	500	23.5
Be	1160	2.22	Pb	108	33.6
Ca	229	27.3	Pd	299	99
Cd	209	6.9	Pt	221	66.3
Co	443	47.5	Rb	55	24.1
Cr	585	15.5	Re	450	24.5
Cs	39	32.0	Rh	478	48.9
Cu	348	7.0	Ru	600	33.5
Fe	464	50.2	Sn	195	17.5
Ga	324	6.0	Sr	147	36.5
Hf	261	26.4	Ta	245	58.5
Hg	72	18.6	Th	170	46.8
In	109	18.4	Ti	430	35.5
Ir	420	31.4	Tl	90	15.2
K	91	20.8	U	200	109
Li	369	17.5	V	380	92
Mg	342	13.7	W	405	12.1
Mn	450	180	Zn	310	6.27
Mo	470	21.1	Zr	310	30.3

表中所给的 γ 值均为低温值[71],当温度上升以后,很多金属的 γ 发生变化.有的变大,如 Cr,Zr,Ti 等;有的变小,如 Ta,Nb,Pd 等.Cr 在室温下的 γ 比低温值增大 10%以上.γ 值随温度变化的原因是由于在费米能级附近态密度曲线有复杂的

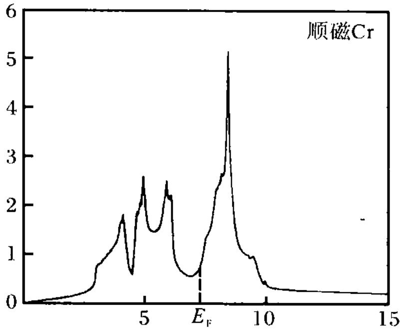


图 11.8 金属 Cr 的电子态密度

结构.从图 11.8 看到,Cr 的 E_F 在态密度曲线极小值附近,当温度升高时,对比热有贡献的电子的范围(即 E_F 附近 $\pm k_BT$ 的电子)加大,这一能量范围的平均态密度也随之加大,这直接影响电子比热的大小.

可以想象,若 E_F 在态密度曲线的极大值附近,电子比热系数将随温度的升高而减小.

贵金属 Cu,Ag,Au 的 E_F 在 s 带.s 带的态密度很小,且能量范围很大,态密度基本上是个常数.无论 k_BT 多大,平均态密度仍然不变.所以贵金属的 γ 值在很高温度下都保持不变.

11.3.2 低温下电子比热的增强效应

金属中的自由电子实际上不是完全的自由.电子在周围正离子的作用下,运动起来不可能完全独立,因此在温度升高时电子所获得的动能必然有一部分交给了晶格,显出电子有效质量的增加.在室温下,由于热运动能很大,相比之下电子和晶格的相互作用可以忽略.在低温下电子和晶格的相互作用变得重要起来,它引起的比热增加量有的可以高达电子比热本身的 20%以上.

G.Grimvall[72]计算了金属钠中电子有效质量因电-声子相互作用而引起的改变量 δm.取 $T=0$ 的 δm 为 1,则图 11.9(a)给出从室温到低温的 δm 计算结果.在较高温度,δm 按 T^{-2} 规律衰减,电子比热与有效质量成正比,可写成两项:$c_{电子}=\gamma_0 T+\gamma_1(T)T$.其中 $\gamma_0 T$ 为不考虑电-声子作用情况的电子比热项,而 $\gamma_1(T)T$ 是代表由于有效质量改变造成的附加项.图 11.9(b)是 $\gamma_1(T)$随温度的变化曲线.在$T<0.3\Theta_E$时,γ_1 陡然增大,并有一极大值;在 $T>0.3\Theta_E$ 时,γ_1 变为负值,电子比热比“自由”电子还低.这一现象可以从熵的角度去理解,电子系统的熵由下式给出:

$$S(T)=\int_0^T \frac{c_V}{T'}\mathrm{d}T' = \int_0^T[\gamma_0+\gamma_1(T')]\mathrm{d}T'$$
$$= S_0+\int_0^T \gamma_1(T')\mathrm{d}T'. \tag{11.9}$$

熵是状态函数,在高温下电-声子作用微不足道,无论有没有电-声子作用,到了很高温度,熵总是一样的.这就是说,$\int_0^T \gamma_1(T')\mathrm{d}T'=0$.在低温下积分为正值,必然在某一温度以上积分为负值.

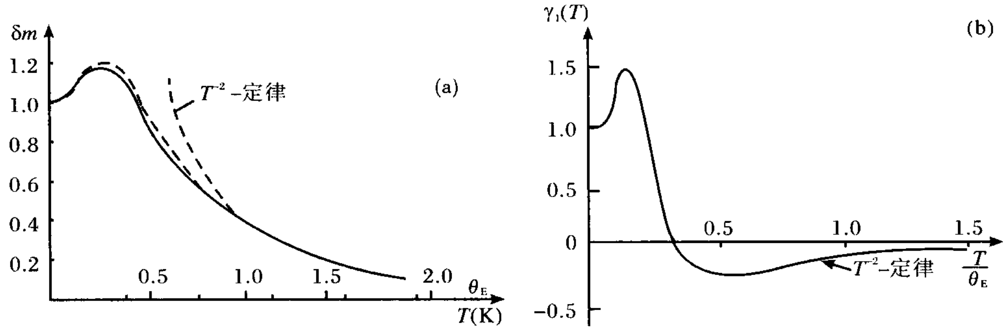


图 11.9

(a) 在金属钠中由于电-声子相互作用引起费米面附近电子的有效质量增加 δm 及其与温度的关系;(b) 与 δm 相应的电子比热系数的修正量

11.3.3 合金的电子比热,刚带模型

当两种金属形成合金时,它们的晶格结构和电子能带结构都可能发生变化.在讨论合金电子比热时,我们先考虑简单的情况,即两种金属的结构和原子半径相近,并且完全固溶.假定它们的合金无论成分如何,其能带结构都不改变,这就是所谓刚带模型.

图 11.10(a)是 Rh-Pd 合金和 Pd-Ag 合金的电子比热系数测量值.每一个实验

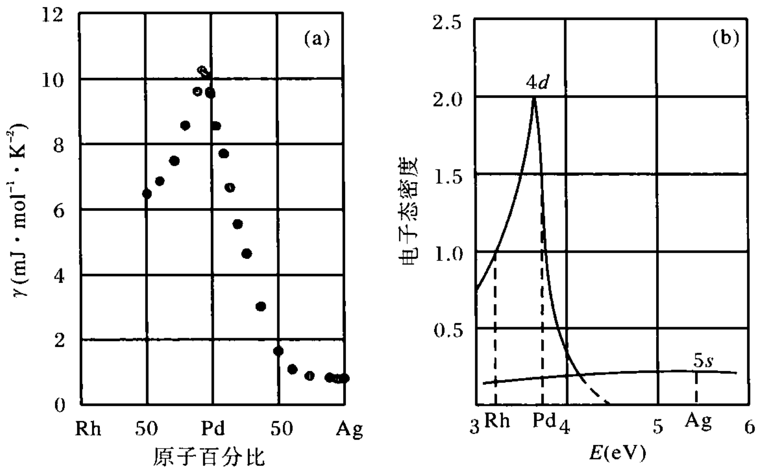


图 11.10

(a) Rh-Pd 和 Pd-Ag 合金的电子比热系数 γ;(b) **4*d*** 和 **5*s*** 带的态密度曲线

点反映该合金成分对应的费米面态密度大小．由于 Rh，Pd 和 Ag 的电子数是逐个递增的，所以图中横坐标基本上代表合金中的电子浓度随成分的改变而逐渐增加．因此，实验点的连线应该和这部分电子态密度曲线形状一致．图 11.10(b)是 $4d$ 带和 $5s$ 带的态密度曲线．把此图反时针转 90°，该曲线如同一个花瓶的半截面，d 带为瓶腔，s 带为瓶颈．电子液体好比花瓶中的水，而水面则是费米面．当水面上涨时，水面的半径随着花瓶的形状而变．同样的道理可以理解，从测量各种成分合金的 γ 值便能大体上得到电子的能带结构．

11.4 磁 比 热

固体中具有磁矩的微观粒子有电子、离子(或原子)、原子核，它们除了对磁性质有贡献以外，对比热的贡献也是很重要的．铁磁体中磁性的离子(或原子)通过交换作用在某一临界温度以下形成长程磁有序．自旋波是长程磁有序系统的元激发，也叫磁子．和声子一样，磁子对比热有贡献．在有些磁合金中，由于磁性原子的浓度涨落，在浓度高的区域形成铁磁集团、反铁磁集团或混磁集团，而各集团大磁矩的方向是无序分布的．相邻磁集团之间有间接交换作用，使每一个磁集团处于周围所有磁矩在该处产生的内场作用之下，对比热产生贡献．在属于自旋玻璃的稀磁合金中，杂质磁矩之间有 RKKY 相互作用，在冻结状态下磁性杂质原子对比热的贡献与磁集团又有所不同．此外，有的系统磁性很强，但还不足以形成长程磁有序，在这样的金属或合金系统中存在大量叫做自旋涨落的磁激发．这种激发对比热的贡献在低温下特别显著．下面我们分别讨论上述各类磁的比热贡献．

11.4.1 磁子比热

磁子遵从玻色统计．角频率为 ω 的磁子平均能量为$\hbar\omega/[\exp(\hbar\omega/k_B T)-1]$．由于铁磁自旋波和反铁磁自旋波的色散关系不同，它们的比热-温度关系也不一样．

对于铁磁系统，自旋波的频率和动量之间的色散关系为$\omega = Cq^2$．(C 为某常数)由此得

$$dq = \frac{1}{2}C^{-\frac{1}{2}}\omega^{-\frac{1}{2}}d\omega.$$

在相空间中，$\omega \sim \omega + d\omega$ 之间的状态数可从下式求出

$$\frac{1}{(2\pi)^3}4\pi q^2 \frac{dq}{d\omega} = \frac{1}{(2\pi)^2} \cdot \frac{\omega^{\frac{1}{2}}}{C^{3/2}}.$$

磁子总能量为

$$\begin{aligned} U &= \frac{\hbar}{4\pi^2 C^{3/2}}\int \frac{\omega^{3/2}}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}d\omega \\ &= T^{5/2} \times 常数. \end{aligned}$$

磁子比热

$$c_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \delta T^{3/2}. \tag{11.10}$$

对于反铁磁系统，色散关系为 $\omega = C_1 q$. 由此得 $dq = C_1^{-1}d\omega$. 反铁磁磁子状态密度从下式求出

$$\frac{1}{(2\pi)^3}4\pi q^2 dq/d\omega = \frac{2\omega^2}{(2\pi)^2 C_1^3}.$$

磁子总能量为

$$\begin{aligned} U &= \int \frac{2\omega^2 \cdot \hbar\omega d\omega}{(2\pi)^2 C_1^3[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]} \\ &= 常数 \times \int \omega^3 d\omega/[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1] \\ &= 常数 \times T^4. \end{aligned} \tag{11.11}$$

反铁磁磁子比热为

$$c_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 常数 \times T^3. \tag{11.12}$$

按上面简单的推导，长程磁有序材料的低温比热可用以下式子表达：

铁磁材料

$$c_V = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2}, \tag{11.13}$$

反铁磁材料

$$c_V = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^3. \tag{11.14}$$

若材料为绝缘体，$\gamma = 0$，比热只包含两项.

YIG 晶体为典型的绝缘体铁磁材料，比热 $c_V = \beta T^3 + \delta T^{3/2}$. 因不存在线性项，用做图法能方便地得到 β 和 δ 值. 将比热式子改写为

$$c_V/T^{3/2} = \beta T^{3/2} + \delta.$$

取 $T^{3/2}$ 为横坐标，$c_V/T^{3/2}$ 为纵坐标，得一直线，见图 11.11(a). 直线的斜率是 β，在纵坐标上的截距则是 δ.

反铁磁材料中磁子贡献和声子贡献都是 T^3，从实验测出的总比热中很难区分

两者.但对特殊情况可用特殊的办法处理.图 11.11(b)是 $MnCO_3$ 的比热,在 29.5 K 发生反铁磁相变,为了扣除声子比热贡献,选择 $CaCO_3$ 和它比较,两者结构一样,德拜温度十分靠近,因此它们的低温声子比热基本上一样,而后者没有反铁磁相变.这样,它们的比热之差即为 $MnCO_3$ 的反铁磁自旋波贡献.

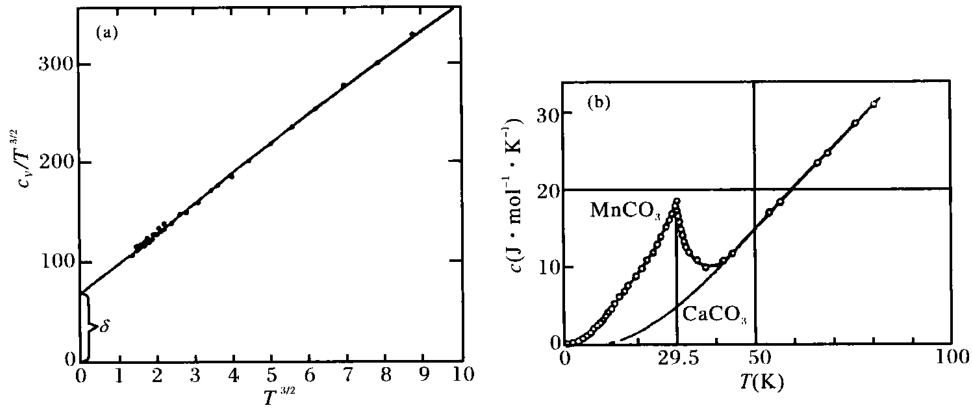


图 11.11

(a) YIG 的低温比热 $c_V=\beta T^3+\delta T^{3/2}$.此做图法可给出铁磁自旋波的贡献;(b) $MnCO_3$(实验点和粗线)与 $CaCO_3$(细线)的低温比热,两者之差为反铁磁自旋波的贡献

11.4.2 磁集团比热

在内磁场的作用下,$T=0$ 时集团磁矩停止在该处能量上有利的平衡方向上.$T>0$ 时,集团磁矩在平衡方向周围进动.若磁矩偏离平衡方向的角度为 α,则磁相互作用能增大 $E=K\alpha^2/2$,K 越大,进动频率 ω 也越大.为了简化问题,设所有集团磁矩的频率都一样,因此可用 Einstein 模型计算每一个磁集团的比热.

在没有磁长程序的系统中,内磁场不会太大,而磁集团的质量较大,使集团磁矩进动的频率 ω 较小,相应的 Einstein 温度较低,实验表明 T_E 往往低于 1 K.按 Einstein 模型的比热公式

$$c_M = Nk_B\left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \cdot e^{T_E/T}/(e^{T_E/T}-1)^2.$$

在 T_E 以上的温度范围,c_M 基本上是常数.材料的总比热为

$$c_V = \gamma T + \beta T^3 + A, \tag{11.15}$$

式中,A 是磁集团的比热贡献,基本上是常数,和磁集团的数目有关,实验上发现这

类合金的 A 值随着材料的形变而加大，这反映由于形变时位错增殖和运动，使大的集团分裂为更多较小的集团，N 增大而导致 c_M 的加大.

11.4.3　稀磁合金的磁比热

这里所指的稀磁合金是指磁杂质的浓度较小，不足以形成磁集团，属于自旋玻璃范畴. 对这类材料的比热测量发现一个乍看起来不可思议的实验结果，即合金低温下的磁比热与磁杂质的浓度无关，见图 11.12.

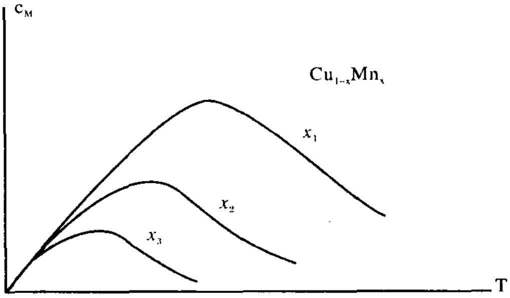


图 11.12　稀磁合金的磁比热

在很低温度下磁比热为温度的线性项，且基本与磁杂质浓度 x 无关. 图中 $x_1>x_2>x_3$

我们用下述图像定性地理解这一现象.

在稀磁合金中，由于磁杂质的无规分布和取向的无序，合金中的内磁场不可能是均匀的. 因杂质磁矩的取向无序，它们在很多地方的内磁场互相抵消. 有的地方虽不能完全抵消，但净内场也很小，且内场越大，可能性越小. 若记 H' 为内场大小，$P(H')$ 为出现内场为 H' 的几率，或表达为一个杂质出现在 $H'\sim H'+\mathrm{d}H'$ 之间范围内的几率，则应有 $\int P(H')\mathrm{d}H'=1$，$P(0)$ 为最大，$P(\infty)=0$. $P(H')$ 叫做内场分布几率.

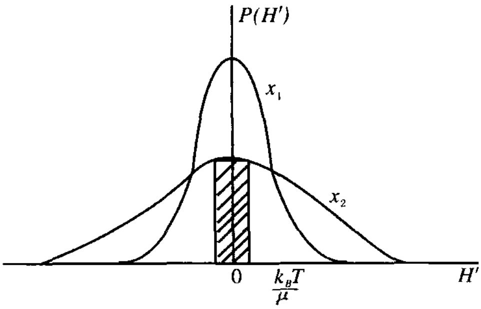


图 11.13　稀磁合金的内磁场分布函数

图 11.13 是内磁场分布几率的曲线，曲线下面的面积应为 1，曲线 x_1 代表磁杂质浓度小的情况，而曲线 x_2 代表浓度大的情况. 粗略地讲 $P(H')$ 在 $H'=0$ 处的值反比于杂质浓度 x，即 $P(0)\propto\frac{1}{x}$.

在内磁场中，每个自由转动的杂质磁矩对比热有一份贡献：磁矩转动有两个自由度，按经典的能量均分原理，其转动能为 k_BT，对比热的贡献为 k_B. 若合金总原子数为 N，杂质浓度为 x，则总的磁比热似乎应为 Nxk_B. 实际上在很低温度下，不是每个杂质磁矩都能自由转动，只有热运动能大于杂质磁矩 μ 在内场作用下

的磁势能，即 $k_B T > \mu H'$ 的情况，该杂质才对磁比热有贡献. 处于内场 $H' > \frac{k_B T}{\mu}$ 的杂质的转动自由度被冻结. 在图 11.13 中有阴影处的杂质满足 $k_B T > \mu H'$ 的条件，它占的百分比为 $P(0) \cdot \frac{k_B T}{\mu}$.

通过如上分析，得出稀磁合金的磁比热为

$$c_M \propto N x k_B \cdot P(0) \frac{k_B T}{\mu},$$

式中，$xP(0)$ 为一常数，所以 c_M 为 T 的线性项，与浓度 x 无关.

在远高于冻结温度时，所有杂质磁矩自由转动，内磁场消失，这部分磁比热趋于零. 因此稀磁合金的磁比热在某一中间温度有一极大值.

11.4.4　自旋涨落的比热贡献

当一个合金中磁性杂质之间的交换作用较强，但又不足以形成长程磁有序，当一个以巡游电子为主要磁性来源但它的 Stoner 因子又比较大而几乎成为近铁磁或弱铁磁的情况，这样的系统中存在着大量的自旋涨落. 自旋涨落也称为顺磁子(Paramagnon)，是衰减的自旋波. 由于磁矩之间有一定的关联，一个磁矩的转动会波及相邻磁矩，也属于一种集体运动，但关联又不足够强，这种集体的波动很快就衰减. 因此自旋涨落实际上是一种磁的激发. 这类激发对低温比热的贡献极明显，让我们先看一个实验结果.

$Cu_{1-x}Ni_x$ 合金是以巡游电子为主要磁贡献的磁系统，其中 Ni 原子也存在小的局域磁矩，当 $x < 0.43$ 时，合金为顺磁材料. $x > 0.43$ 的合金出现铁磁相变. 在 $x \approx 0.43$，即临界成分附近的情况，自旋涨落很剧烈，在低温下测量出的电子比热系数异常的大，见图 11.14[77]. 图中可将低温值与高温值相比，在室温以上，自旋涨落被热运动破坏，γ 值与成分的关系曲线基本上反映能带结构，而低温值与高温值之差即为自旋涨落所致. 在临界成分自旋涨落的比热贡献最大，离开临界成分也有

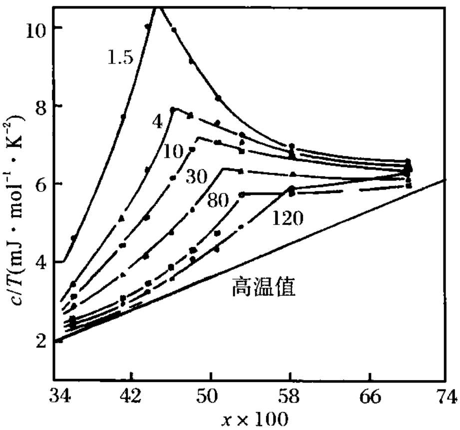


图 11.14　$Cu_{1-x}Ni_x$ 合金在不同温度下的比热线性项与 x 的关系

图内的数字表示温度(K)，合金的临界成分为 43%Ni

涨落，但很快减小．纯 Ni 的低温值与高温值基本上一样，说明真正形成长程磁有序后，自旋波的比热反而是不明显的．

理论上临界成分磁合金的低温比热磁贡献为 $-T\ln T$ 关系[73]．这一关系也适用于弱铁磁材料在 T_c 以上一段温区，当温度接近 T_c 时，自旋涨落越来越剧烈，一旦长程序形成，反而平静下来，只出现稳定的自旋波．

在强磁场作用下，自旋涨落被抑制，自旋涨落引起的比热贡献则大大地减少，图 11.15 给出 Sc_3In 在零场和磁场下的低温比热测量结果[74]．

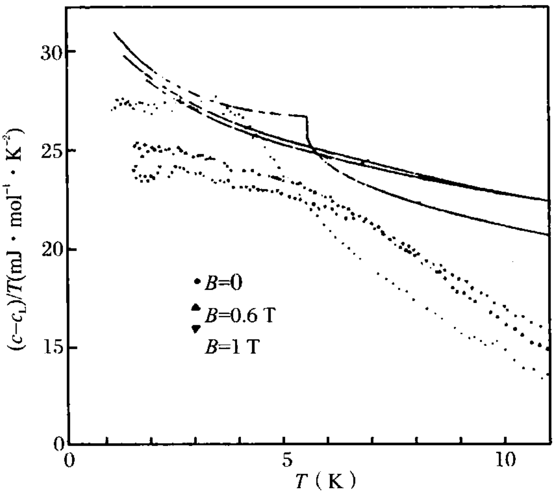


图 11.15　Sc_3In 的电子比热系数与温度的关系及磁场对它的影响

实线为理论曲线

11.4.5　Kondo 杂质的磁比热

在杂质浓度很稀的金属中，杂质之间的磁相互作用极其微弱．在低温下，这种基本上孤立的 Kondo 杂质磁矩由于被周围集聚传导电子自旋逐渐抵消，从磁性过渡到非磁性．这一过渡过程是杂质失去自旋自由度的过程，它伴随着这部分熵的消失．假定每个杂质在高温下自旋为 s，它对应的熵为 $k_B\ln(2s+1)$．在绝对零度自旋被完全抵消，这部分熵为零，因此反映在比热上是出现一个鼓包，比热曲线下面的面积恰好对应熵的变化量，见图 11.16．

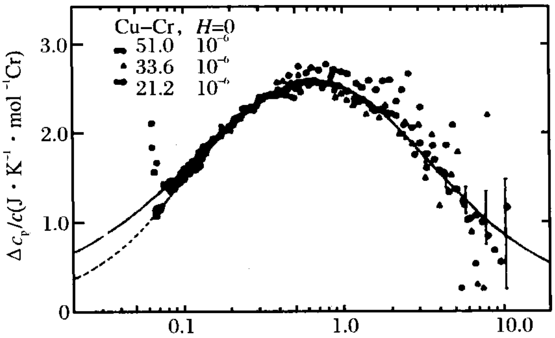


图 11.16　在金属 Cu 中少量 Cr 杂质在极低温的比热贡献

○,▲和●分别代表杂质浓度 c 为百万分之 21.2, 33.6和 51.0 的情况

11.5　反常比热

反常比热是指前面三部分比热贡献都不能包含的比热,它往往出现在某一温区.这里讨论两类重要的反常比热,即 Schottky 比热和合作行为引起的相变比热.前者来自于微观粒子的基态能级在内场或外场作用下的分裂,与粒子之间的相互作用无关;后者则来自于粒子之间强的相互作用在某一临界温度引起系统状态雪崩式的变化.

11.5.1　Schottky 比热

一个粒子总自旋为 J,它可能有$(2J+1)$个取向,自由状态下这$(2J+1)$个取向的能量是简并的.晶场中的粒子能级可以部分或全部去除简并,使能级分裂.图 11.17给出 Sm^{3+} 或 Ce^{3+} 离子在晶场中的分裂情况[68].晶场分裂以后的离子基态仍然与激发态相距很远,一般在低温下

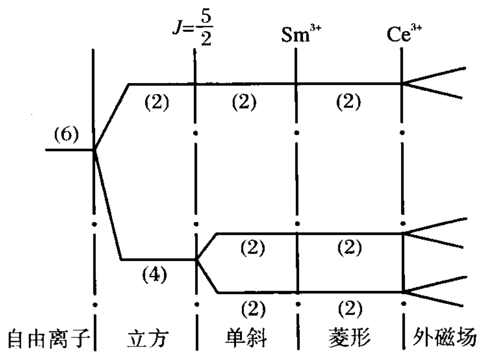


图 11.17　在晶场作用下 Sm^{3+} 和 Ce^{3+} 的基态能级分裂的情况,自由离子状态下该能级为 6 重简并

离子不可能跳到激发态.

当 $T=0$ 时,所有离子都在最低能态,$T>0$ 时,粒子有一定的几率跳到基态能级的较高能态上,因此升高温度时离子吸收能量,对比热有贡献.当温度较高时,对基态能级分裂的宽度 ΔE(小于 1 K)来说,系统温度 $T \gg \Delta E/k_B$,于是离子几乎等几率分布在分裂后具有微小能量差别的各能态上,这时温度的改变不影响离子的能级分布,系统不吸收能量,比热又趋于零.通过以上分析,由于基态能级分裂引起的比热贡献是两头小,中间大的鼓包,叫做 Schottky 比热.

用统计物理的方法很容易计算出 Schottky 比热的曲线形状以及它的主要特征.

设基态分裂后的能级为 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_m$,相应的简并度为 $g_1, g_2, \cdots, g_m$,按 Boltzmann统计,系统总能量为

$$E = \frac{N\sum \varepsilon_r g_r \exp(-\varepsilon_r/k_B T)}{\sum g_r \exp(-\varepsilon_r/k_B T)}, \tag{11.16}$$

比热为

$$c_{Sch} = \frac{dE}{dT}.$$

为简化计算,考虑只含两个能级 ε_0 和 ε_1 的情况,取 $\varepsilon_0=0$,得

$$E = \frac{Ng_1\varepsilon_1\exp(-\varepsilon_1/k_B T)}{g_0 + g_1\exp(-\varepsilon_1/k_B T)}.$$

Schottky 比热为

$$c_{Sch} = \frac{N\varepsilon_1^2}{k_B T^2}\frac{g_0}{g_1}\cdot\frac{\exp(\varepsilon_1/k_B T)}{\left[1+\frac{g_0}{g_1}\exp(\varepsilon_1/k_B T)\right]^2}. \tag{11.17}$$

当 $T \ll \varepsilon_1/k_B$ 时

$$c_{Sch} = Nk_B\left(\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right)^2\left(\frac{g_1}{g_0}\right)\exp(-\varepsilon_1/k_B T), \tag{11.18}$$

当 $T \gg \varepsilon_1/k_B$ 时

$$c_{Sch} = Nk_B g_0 g_1 (g_0+g_1)^{-2}\left(\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right)^2. \tag{11.19}$$

令 $dc_{Sch}/dT=0$,c_{Sch}极大值的温度 T_m 可由下式获得

$$\frac{g_0}{g_1}\exp\left(\frac{\varepsilon_1}{k_B T_m}\right) = \frac{(\varepsilon_1/k_B T_m)+2}{(\varepsilon_1/k_B T_m)-2}. \tag{11.20}$$

粗略估计

$$T_m \lesssim \frac{\varepsilon_1}{2k_B}. \tag{11.21}$$

图 11.18 给出两能级系统在不同 g_1/g_0 比值情况下的 Schottky 比热.

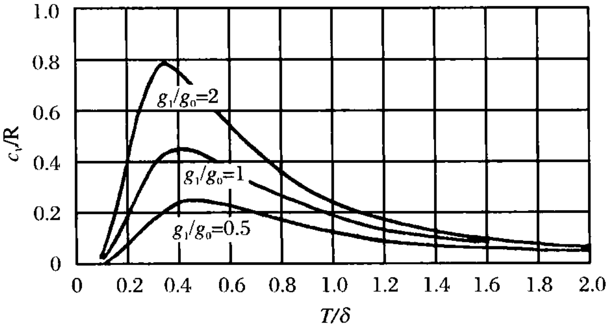


图 11.18　三种 g_1/g_0 比值的两能级系统的 Schottky 比热

Schottky 比热的测量结果可以提供基态能级的许多信息. 从 T_m 大体上看出能级分裂的宽度,从比热曲线的形状对比计算结果判断 g_0,g_1 之间的比值. 此外还可确定能级的相对位置. Fe^{3+} 的基态有 3 个能级,用顺磁共振的方法得知它们两两能级的间隔分别为 0.85 K 和 1.05 K. 3 个能级的排布有两种可能,见图 11.19[75],顺磁共振无法区分. 按(11.16)式不难算出两种情况对应的比热曲线,测量实验点和曲线 2 靠近,说明能级排布属于第二种情况. 除了离子基态分裂以外,具有磁矩

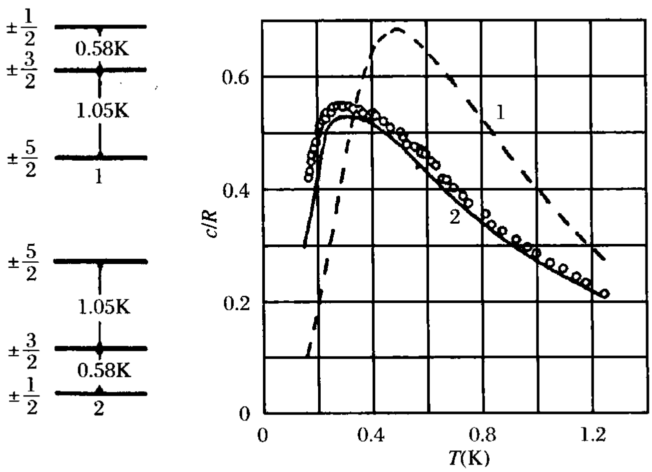


图 11.19　用测量 Schottky 比热的方法确定 $Fe(NH_3CH_3)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 中 Fe^{3+} 离子基态能级属于第二种情况

的原子核，也会引起 Schottky 比热、原子核处的有效磁场 H_{eff} 使核的能级分裂，出现精细结构，这些能级之间占有数的改变，导致 Schottky 比热，图 11.20 是钬原子的 Schottky 比热曲线.

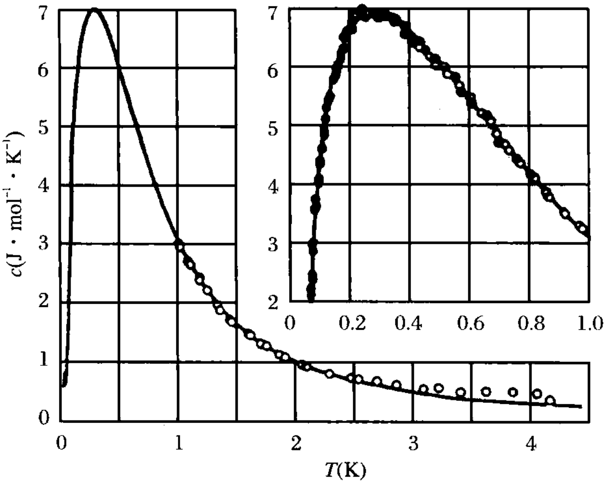


图 11.20　金属钬的低温比热实线为理论 Schottky 比热曲线

11.5.2　合作现象引起的反常比热

当一个系统中粒子之间相互作用很强，每个粒子的能量与周围粒子的状态有关，因此粒子的能级就无从说起，更谈不上粒子在能级上的分布. 对这类系统应考虑整个系统的能量，及系统组态对能量的影响.

我们对这样的系统加热，当接近某一临界温度时，粒子的热运动能与相互作用能势均力敌，系统组态很容易发生剧烈变化，而引起某种相变. 如铁磁体，磁矩之间有强相互作用，在低温下磁矩都整整齐齐指向同一方向. 在临界温度，由于热涨落，少数磁矩挣脱周围磁矩的束缚离开原方向而发生“动摇”. 每个动摇的磁矩引起它周围磁矩作用力减弱，从而引起更多磁矩的动摇. 如此下去，动摇的磁矩越多，越能引起其他磁矩的动摇，当全部磁矩动摇，系统各磁矩取向混乱，相变过程也就完成. 这就是合作现象，除铁磁相变外，还有反铁磁相变、有序-无序相变、正常氦变为超流氦、超导的出现等等都有合作效应. 这种相变的比热曲线很像希腊字母 λ，所以又叫 λ-相变. 图 11.21 是固态甲烷在低温下发生 λ-相变的典型例子[76]. 固态甲烷分子在 20 K 以上为转动状态，在 20 K 以下为振动状态. 相变比热曲线呈 λ 形，相

变过程是一种合作行为.

λ-相变发生在某一温度范围,而热力学意义的一级相变或二级相变应在某一确定温度完成.实际固体的相变比热形状千差万别,应按具体情况做具体分析.

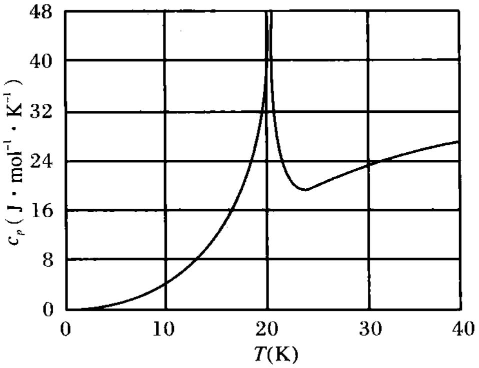


图 11.21　固态甲烷的相变比热

第 12 章 核磁有序

12.1 核磁有序的原理

核磁有序是指核自旋系统在自旋与自旋之间的相互作用下发生的自发磁化.

电子系统的磁有序是我们比较熟悉的,它可以发生在一个宽广的温度范围.铁的磁有序温度在室温以上,而硝酸铈镁盐的磁有序温度低达 mK 量级.

当磁偶极子之间的相互作用能量大于磁偶极子的热运动能量 $k_B T$ 时,磁偶极子体系将发生自发磁有序.磁偶极子之间的相互作用能量与磁矩的平方成正比,而核磁矩要比电子磁矩小三个数量级,所以核磁偶极子之间的相互作用要比电子体系小得多.核自旋体系发生磁有序的温度要在 μK 以下.

金属中的核自旋是研究磁性的极好的模型.在低温下,核是局域的,它们的自旋与电子自由度及晶格自由度是隔离的.核自旋之间的相互作用可从第一原理计算,这样核磁体特别适合于理论与实验之间的比较,从而检验理论.由于核磁子很小,自发磁有序的温度很低,但有些固体的核磁有序温度要高得多,如我们在第四章中涉及的固体^{3}He 的核磁有序温度在 1 mK 附近,这是由于大的零点运动能量增强了量子力学的交换力.另外在 Van Vleck 顺磁体中,如 $PrNi_5$,由于磁场的超精细作用增强,也使核磁有序温度大大提高,可在 mK 量级内发生.

在金属中核磁有序的实验工作始于 1956 年,Kurti 等建立了核去磁装置,使铜的核自旋系统的温度达到 1 μK[78].但真正开始研究核磁有序现象的实验是由 Abragam 和 Goldman 在绝缘体 CaF_2 和 LiH 上做的,整整又过去了 15 年[79].从 1973 年开始,芬兰的赫尔辛基技术大学从事铜的核磁有序实验,经十多年的努力,终于在 1983 年取得了成功,在 $T=58$ nK(58×10^{-9} K),铜的核自旋系统达到自发磁化.以后在银和铑上又做了很多工作,银的核磁有序温度 $T_c=600$ pK(600×10^{-12} K).国际上其他极低温实验室也开展了很多工作.本章主要讨论金属中的核磁有序

现象,有关绝缘体中的核磁有序可参阅文献[79].

12.1.1 简单金属中自发核磁有序的相互作用

在简单金属中进行核磁有序的实验研究主要是从理论考虑的.固体中的核是一个磁系统,理论计算是最靠得住的.核自旋系统是局域的,磁自由度与晶格畸变不耦合,所以核自旋与核自旋之间的相互作用可以计算出来.简单金属中核自旋的取向力主要是偶极子-偶极子直接耦合和 Ruderman-Kittel 间接交换力以及与外磁场的 Zeeman 相互作用.由于简单金属的晶格结构是立方对称,所以不存在四极相互作用.

核自旋系统的哈密顿量可写成

$$H = H_{\mathrm{D}} + H_{\mathrm{RK}} + H_{\mathrm{Z}}. \tag{12.1}$$

各向异性的偶极相互作用 H_{D} 和 Zeeman 项 H_{Z} 是可以严格写出的.各向同性的 RK 相互作用是以传导电子为媒介引起的核间接相互作用.在铜的核自旋系统中,H_{D} 和 H_{RK} 相当,而在银中,$H_{\mathrm{D}} \ll H_{\mathrm{RK}}$,$H_{\mathrm{RK}}$ 占主要地位.在铜和银中,核自旋取向被预言是反铁磁的,这是由晶格中核之间的特殊距离决定的.

下面具体看一下各项相互作用.Zeeman 能量可写成

$$H_{\mathrm{Z}} = -\hbar \boldsymbol{B} \cdot \sum_i \gamma_i \boldsymbol{I}_i, \tag{12.2}$$

式中,$\boldsymbol{B}$ 是核自旋集$\{\boldsymbol{I}_i\}$经受的外场,γ 为旋磁比.天然的铜和银都有两种稳定的同位素,它们的 γ 值分别相差 7%(Cu)和 14%(Ag),但自旋相等.银的自旋 $I=\frac{1}{2}$,而铜的核自旋 $I=\frac{3}{2}$.

偶极力依赖于核自旋相对于它们在晶格中的位置的取向,可写成

$$H_{\mathrm{D}} = (\mu_0 \hbar^2/4\pi)\sum_{i<j} \gamma_i \gamma_j r_{ij}^{-3} \times [\boldsymbol{I}_i \cdot \boldsymbol{I}_j - 3(\boldsymbol{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{I}_i)(\boldsymbol{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{I}_j)]. \tag{12.3}$$

其中,$\boldsymbol{r}_{ij}$是晶格位置 i 和 j 之间的矢量.

RK 相互作用只依赖自旋的相对取向

$$H_{\mathrm{RK}} = -\sum_{i<j} J_{ij} \boldsymbol{I}_i \cdot \boldsymbol{I}_j. \tag{12.4}$$

RK 相互作用的强度与偶极力之比常用下列无量纲参数描述

$$R = \sum_j J_{ij}/\mu_0 \rho \hbar^2 \gamma^2,$$

式中,ρ 是核子数密度.从 NMR 实验可得到:铜的 $R = -0.42 \pm 0.05$,银的 $R = -2.5 \pm 0.5$.从理论上可以计算 RK 相互作用的 J_{ij},自由电子模型可对 J_{ij} 作个估计,而用实际的电子能带结构和波函数可得到更为可靠的 J_{ij} 值.理论计算的

R 与实验值符合很好[80].

有序的自旋结构对 RK 相互作用力是很敏感的,因为存在两个互相竞争的耦合机制:偶极力在 fcc 晶格中要使核自旋倾向铁磁排列,而 RK 相互作用又使它倾向于反铁磁排列.这样竞争的结果在铜中产生了复杂的相图.

在银中自旋和自旋的相互作用主要由相对强的 RK 相互作用力所支配,所以在 fcc 晶格中它是最近邻 Heisenberg 反铁磁体的最好的模型.

12.1.2 自旋-晶格弛豫时间 τ_1 和自旋-自旋弛豫时间 τ_2

核磁有序的实验是在极低温下做的,用稀释制冷机作为预冷级,达到 10 mK 左右,然后再用第一级核去磁把温度降至 1 mK 以下,所研究的样品作为第二级核去磁再冷至更低的温度,使核磁系统自发有序.

接近绝对零度处,在同一个样品中同时存在两个可区分的热平衡温度.一个是核自旋系统的温度 T_n,另一个是传导电子和晶格的温度 T_e.在核磁有序实验中,这两个温度有时可相差几个量级.例如在铜的核磁有序实验中,$T_e \approx 50\ \mu$K,而 T_n 达到 50nK.

核自旋系统内部达到热平衡的时间用自旋-自旋弛豫时间 τ_2 表征;而核自旋系统与传导电子加晶格达到热平衡的时间由自旋-晶格弛豫时间 τ_1 来表征.在简单金属中,如铜和银,τ_2 在毫秒量级,而 τ_1 可以达到几个小时.这样在核自旋系统冷至最低温度后,有足够的时间进行实验的测量工作.

核自旋系统与晶格加电子的热量交换是通过 Korringa 机制进行的.图 12.1

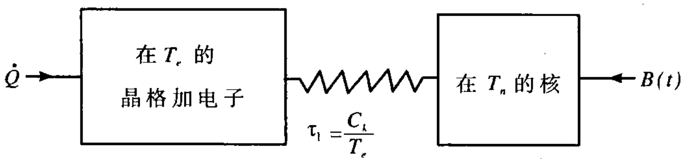


图 12.1 核自旋系统与晶格加电子之间的热量交换

给出最简单的模型以说明两个系统的热交换过程.外界的漏热传给处于温度 T_e 的晶格加电子,通过 Korringa 机制再传给处于温度 T_n 的核自旋系统.核同样通过 Korringa 机制与电子加晶格交换热量,核的温度 T_n 对外加磁场 $B(t)$是很敏感的.T_n 随时间的变化(冷却过程)由下式给出

$$\frac{\mathrm{d}(1/T_n)}{\mathrm{d}t} = -\frac{(1/T_n) - (1/T_e)}{\tau_1},$$

式中,$\tau_1 \cdot T_e = C_K$,C_K 为 Korringa 常数.在低磁场下,铜的 $C_K = 0.5\ \mathrm{s \cdot K}$,而银

的$C_K = 3\ s \cdot K$.

对升温过程，由于漏热 $\dot{Q}$ 将引起 T_e 和 T_n 从它们的最小值 $T_e(\min)$ 和 $T_n(\min)$ 上升. T_n 升温的时间由 τ_1 给出，如果 $T_e = 50\ \mu K$，对铜而言，从 Korringa 关系可算出 $\tau_1 = 3$ 小时.

12.2　核磁有序的实验方法

12.2.1　核制冷的实验装置

为了达到核自旋系统自发有序态的温度，要采用两级核去磁的制冷方法，其原理和实验细节可参阅文献[81].

图 12.2 给出了芬兰赫尔辛基的实验室使用的核去磁制冷装置的低温部分. 此装置用于铜和银等的核磁有序实验.

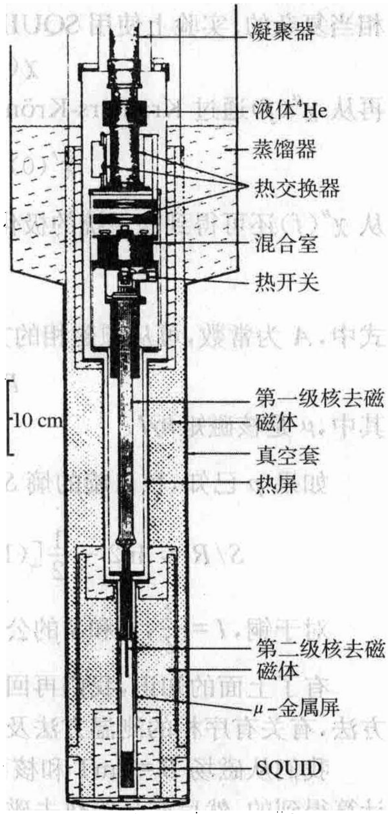


图 12.2　用于核磁有序实验的两级核去磁装置

图中的上部是用来预冷核级的稀释制冷机. 无负载时，它能达到的最低温度为 7 mK. 混合室底部有锡超导开关，连接下面的第一级核去磁. 第一级核去磁由在竖直方向上刻有沟槽的铜棒组成，外面是 8 T 的超导磁体. 第二级核去磁级兼作样品，由 2 g～3 g 的铜或银组成，直接用硬焊焊在第一级核去磁级的铜上，中间没有超导开关，这是和一般用作别的实验的两级核去磁装置不同之处. 这就意味着两个核去磁级的传导电子加晶格的温度是相同的. 第二级核去磁的超导磁场可达 7.4 T.

冷却步骤如下：首先由稀释制冷机预冷两个核级，第一个核级励磁至 8 T，这时超导开关处在正常态，两个核级与稀释制冷机的温度相同，冷至 15 mK. 然后使超导开关处于超导态，因

而两个核级与稀释制冷机热绝缘.第一个核级去磁至 0.1 T,使其冷至 200 μK,同时励磁第二核级至 7T,等待约 1.5 小时,再把第一核级去磁到 20 mT,在第一级获得传导电子的温度 $T_e = 50$ μK,此时第二级的核仍在 200 μK.接着第二级核去磁在 20 分钟内磁场从 7 T 退到零,这时样品还在 10 mT 磁场中,是由一个小超导线圈产生的,最后再退到 0.3 mT 以下.这样铜的核自旋系统的温度从 200 μK 降到 50 nK以下,在慢慢升温过程中可以进行物理测量.

12.2.2 温度的测量

测量核自旋系统的温度是一件很困难的事.在铜和银的核磁有序实验中,只能使用热力学第二定律来确定温度,$T = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}S$.对核自旋系统加一个很小的热量 $\mathrm{d}Q$,核自旋的熵有一增加 $\mathrm{d}S$.加的热量 ΔQ 是比较好测量的,但 ΔS 如何测量确是相当复杂的.实验上使用 SQUID 测量交流磁化率的吸收部分 $\chi''(f)$,即

$$\chi(f) = \chi'(f) - \mathrm{i}\chi''(f),$$

再从 $\chi''(f)$通过 Kramers-Krönig 关系求出静态磁化率 $\chi'(0)$:

$$\chi'(0) = \left(\frac{2}{\pi}\right)\int_0^\infty [\chi''(f)/f]\mathrm{d}f.$$

从 $\chi''(f)$还可得到核系统的极化率 p,

$$p = A\int \chi''(f)\mathrm{d}f,$$

式中,A 为常数,可从顺磁相的方程决定,在银的情况下 p 由下式给出

$$p = \tanh(\mu B/k_B T),$$

其中,μ 是核磁矩$\hbar\gamma I$.

如果 p 已知,核自旋的熵 S 就可从下式求出$\left(银\ I = \dfrac{1}{2}的情况\right)$

$$S/R = \ln 2 - \frac{1}{2}[(1+p)\ln(1+p) + (1-p)\ln(1-\mathrm{p})].$$

对于铜,$I = \dfrac{3}{2}$,p 和S 的公式与上面两式类似,但更复杂.

有了上面的知识,我们再回到温度的测量.这里仅以顺磁相测温为例,说明其方法,有关有序相的测温方法及细节可参阅文献[82].

我们从磁场 $B = 1\mathrm{mT}$ 和核自旋的熵等于 S_1 出发.S_1 是从测磁化率经过上述计算得到的.然后样品绝热去磁(等熵过程)至零场,这时核自旋系统达到一个很低的温度,即待测温度,但不能直接从磁化率测量得到.下一步,我们加一个已知热量 ΔQ,引起熵从 S_1 增加至 S_2.然后核自旋再绝热加磁(等熵过程)从零到 1mT.这时

的 S_2 处于高场范围，又可从测量磁化率而得到，于是待测温度 $T=\Delta Q/(S_2-S_1)$. 上述过程从原理上看比较简单，但实际操作起来却是一件很困难的事.

12.3 铜的核磁有序

核磁有序的实验首先是在铜上做的，一个原因是铜作为核去磁制冷剂已有相当长时间，对它比较熟悉. 另一个原因是铜的核磁矩与银相比要大 20 倍，可以在较高的温度产生自发磁有序.

天然的铜有两种稳定的同位素：^{63}Cu，^{65}Cu，但它们的自旋均为 3/2. 铜的核磁有序实验主要是由赫尔辛基技术大学的低温实验室做的，开始于 20 世纪 70 年代，于 1983 年在多晶样品上测量磁化率，达到有序相的温度. 在 1984 年测量了单晶样品的磁化率，得到三个反铁磁相的 *B-S* 相图. 1988 年与丹麦和德国合作，用中子衍射测定有序相的自旋结构.

12.3.1 多晶样品的磁化率测量

测量多晶样品的磁化率的实验是在图 12.2 的两级核去磁装置上做的. 天然的多晶铜样品兼作第二级核去磁制冷剂直接焊在第一级核去磁上，用 SQUID 测量磁化率. 测量值在图 12.3 中给出[83]. 纵坐标以最大的自旋熵 $R\ln 4$ 为单位，在 $T_c=58$ nK (58×10^{-9} K)处出现 S 的跳跃，表明从顺磁相至反铁磁相的相变为一级相变. 相变潜热 $L=T_c(S_{c2}-S_{c1})=0.09\ \mu\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. 在此实验中铜的核自旋被冷到 25 nK.

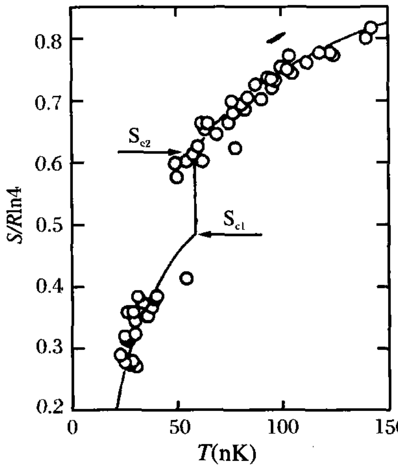


图 12.3 在零外磁场下铜的核自旋熵与温度的关系

在 $T_c=58$ nK 发生从顺磁至反铁磁的一级相变

12.3.2 单晶样品的磁化率测量

铜的单晶样品的三个边缘沿着 fcc 的三个晶轴方向. 测量磁化率的线圈系统做成

可以测出 x,y,z 三个方向的磁化率.测量结果表示在图 12.4 中[84].外磁场 B 沿 z 方向.数据的分析基于以下事实:在 Néel 温度以下的反铁磁体,当温度 T 趋于零,垂直于子格子磁化强度的磁化率分量 $\chi'(0)_{\perp}$ 趋于常数;平行于子格子磁化强度的磁化率分量 $\chi'(0)_{\parallel}$ 则趋于零,这表示在图 12.4 中的右下角.

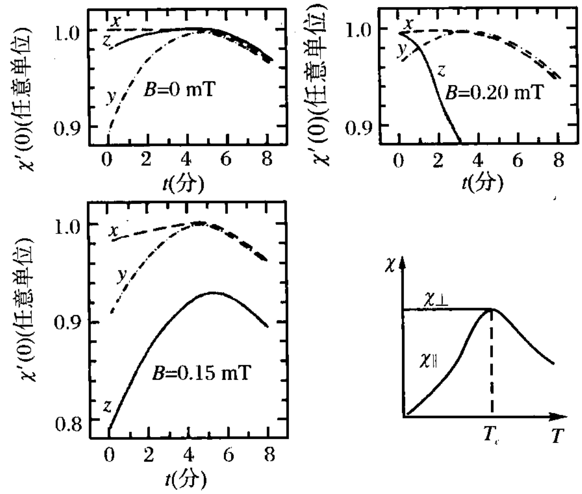


图 12.4　铜单晶的静态磁化率在三个方向不同磁场下随去磁以后的时间的变化

下面我们来分析图 12.4 中给出的磁化率数据.左上角是磁场 $B=0$ 的磁化率变化.横坐标是时间,它代表外磁场在第二级核去磁中退到零,使核自旋系统达到最低温度,然后随时间的增加,由于漏热温度将逐步升高,在此过程中测出磁化率.由图可以看出,x 方向的磁化率不变,z 方向变化很小,而 y 方向的变化最大,所以在 $B=0$ 的情况磁化主要沿 y 轴.在 $B=0.15$ mT 时,亦即去磁至 0.15 mT 终止,在此磁场下测磁化率,z 方向有最大的分量,但 y 方向也有较小分量.外磁场 B 沿 z 方向.在 $B=0.20$ mT,z 方向的磁化率行为不再是反铁磁的,自旋趋向于外场,但 y 方向却表明仍是反铁磁的.

从上面的测量和分析可以给出 B-T 相图,这表示在图 12.5 中,图中是以 B-S 形式给出的.外磁场 B 沿[001]方向,P 表示顺磁相,AF_1,AF_2 和 AF_3 代表三个反铁磁相,相对于外场 B 的方向表示在图中右上角.图中阴影部分表示一级相变发生的范围,不同的符号给出相边界的实验点.$S_{max}=R\ln 4$.

AF_1 代表低场相,AF_2 为中场相而 AF_3 为高场相.铜的核磁有序相竟会那么

复杂，这倒是没有料想到的，这就大大促进了理论上的研究.

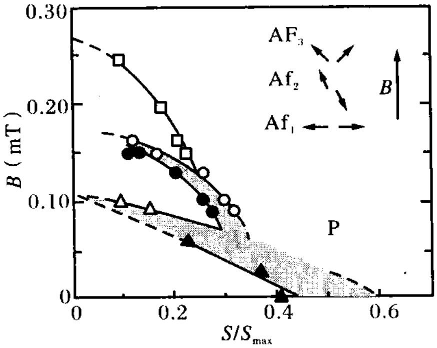


图 12.5 从铜单晶的磁化率数据提出的铜的核自旋的相图

12.3.3 中子衍射实验

上述的磁化率测量只能给出核自旋系统的宏观性质，不能给出有序结构的详细信息.能够给出磁基态详细信息的实验手段是中子衍射.由于中子与核子之间的强相互作用，散射截面与核自旋有关，处于反铁磁态的核自旋的长程有序产生附加的 Bragg 反射，直接产生有序态的平移对称.

铜的晶体结构是面心立方，只有当 Bragg 指数(hkl)全部是奇数或全部是偶数时才允许反射.没有外磁场时，理论计算预言，反铁磁结构的磁平移周期等于立方晶格常数.在有序相这将产生一个(100)Bragg 反射.对较大的磁原胞，非整数指数也能出现.

铜核磁有序相的中子衍射实验是非常难做的实验，是由丹麦、芬兰和德国合作，在丹麦的 Risϕ 做的.在此以前也做过核自旋系统的磁结构工作，但温度要高得多，如固体^{3}He，LiH 和几个 Pr 化合物及 Pr 金属[85].

核自旋系统的有序相的磁结构从中子-核的散射幅值决定.散射幅值由下式给出

$$A = b_0 + b\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{\sigma}.$$

它是由一个中子和一个核的强相互作用引起的.$\boldsymbol{I}$ 和 $\boldsymbol{\sigma}$ $\left(\sigma=\frac{1}{2}\right)$分别是核和中子的自旋，$b_0$ 和 b 分别为与自旋无关和与自旋有关的散射长度的系数.上式中的第二项带有 $\boldsymbol{I}$ 的信息，在磁有序态有一个附加的 Bragg 反射.

由于上式中 A 的表达式是各向同性的，所以自旋的绝对取向无法决定. 这与研究电子型磁体不同，在电子磁体中中子与电子磁矩之间的各向异性磁相互作用可以给出自旋方向. 中子与核磁矩之间的各向异性相互作用就太小了，无法给出自旋的方向.

在核实验中只能给出散射中子强度，它正比于结构因子的平方：

$$F^2(\boldsymbol{k}) = \sum_{ij}\left\{\left[b_0^2 + \frac{1}{2}b_0 b\langle\boldsymbol{\sigma}\rangle\cdot(\langle\boldsymbol{I}_i\rangle + \langle\boldsymbol{I}_j\rangle) + \frac{1}{4}b^2\langle\boldsymbol{I}_i\rangle\cdot\langle\boldsymbol{I}_j\rangle\right]\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)]\right\},$$

式中，$\boldsymbol{k}$ 是散射矢量，$\langle\boldsymbol{\sigma}\rangle$是中子束的极化，$\langle\boldsymbol{I}_i\rangle$代表在位置 $\boldsymbol{r}_i$ 的自旋的热平均值. 在零磁场下的有序态$\langle\boldsymbol{I}\rangle$随温度减小，在 $T = T_c$ 时消失.

方程中的第一项是通常的结构因子，对 fcc 的铜，密勒指数(hkl)只能全偶数或全奇数时反射才允许. 第二项加到 fcc 峰上，它依赖于$\langle\boldsymbol{\sigma}\rangle$和$\langle\boldsymbol{I}_i\rangle$之间的夹角，产生沿$\langle\boldsymbol{\sigma}\rangle$的总核磁化强度. 1990 年开始利用这一项在不同的磁系统中决定强磁场中的核自旋极化和温度. 方程中的第三项是研究反铁磁有序最重要的. 有新的 Bragg 峰出现，加到常规的晶格反射上并与自旋结构$\langle\boldsymbol{I}_i\rangle$有关.

在零外磁场下，如传播矢量 $\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$，亦即散射矢量，会产生一个(100)Bragg反射. 铜的晶格常数 $a = 0.361$ nm.

在中子衍射实验中，中子束的波长为 0.47 nm. 样品用^{65}Cu 单晶做成. 由于中子束对样品的加热以及样品中杂质的存在，使自旋-晶格弛豫时间大大缩短. 在低场下，$\tau_1 \approx 20$ 分钟，但对探测磁有序的实验而言，这时间也足够了. 散射后的中子用 NaI 计数器探测. 图 12.6 给出了第二级核去磁的外磁场退至零，在(100)Bragg 位置上的中子强度随时间(即温度)变化的测量值，大量的散射中子经过几年的努力终于发现了，令人信服地证明铜的核自旋系统的长程反铁磁性的存在. 同时测量的纵向磁化率也显示一个极大值，表明是处在反铁磁态，图 12.6 中的插图显示了 Bragg 峰的形状，它作为散射角 $\Delta 2\theta$ 的函数出现，图中的实线是最佳的高斯拟合. 它的幅值随时间而减小，但由于仪器精度限制的宽度保持不变.

(100)Bragg 峰与磁场的关系也进行了观察，在两个范围内观察到了中子信号：一个是磁场在 0～0.08 mT 之间(如图 12.6 所示)；另一个是在 0.12 mT～0.25 mT 之间，这表示在图 12.7 中上面的一条曲线，符号为(∘). 但实验中发现在 0.08 mT～0.12 mT 之间的中场范围，(100)反射很小(图 12.7 中的下面一条曲线，以(•)表示). 这在当时是很奇怪的事，很难理解为什么观察不到，因为同时测量的磁

化率曲线清楚地表明存在反铁磁有序(图 12.7 中的插图).

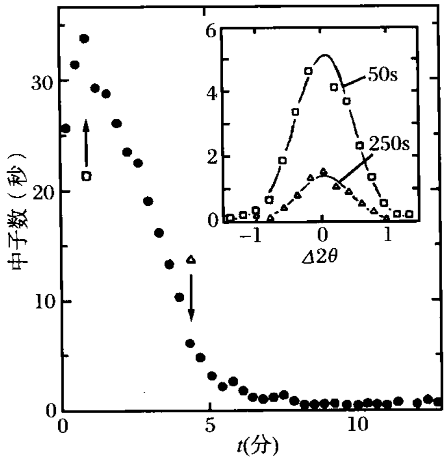


图 12.6 零磁场下铜的(100)反铁磁 Bragg 反射的积分中子强度随时间的变化

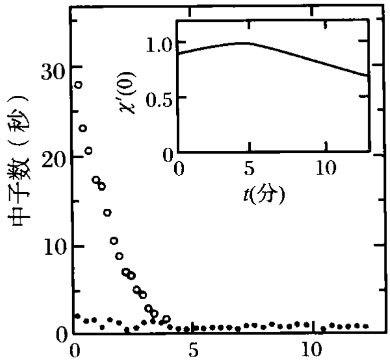


图 12.7 中子强度随时间的变化

(·)为 $B=0.10$ mT;(o)为 $B=0.16$ mT

直至 1990 年,中场范围的 Bragg 反射才观察到[86]. 首先从理论计算着手,集中在 $\boldsymbol{k}$ 空间寻找$[0\ \eta\ \eta]$和$[\xi\ 0\ 0]$方向上的有序. 后来在实验上终于找到了在 $B=0.07$mT 时的$\left(1\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)$反射,接着$\left(1\ -\frac{1}{3}\ -\frac{1}{3}\right)$和$\pm\left(0\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}\right)$反射也被观察到了. 由于铜是 fcc 对称,所以以上四个反射是等价的,可以归纳为$\left(1\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)$峰. 这样一个自旋结构在 fcc 体系中是从未观察到的.

$\left(1\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)$反射与磁场的关系表示在图 12.8 中. 我们先看图 12.8(a)的插图,它是 B-T 平面中的相图,从上到下有三个反铁磁相. 现在的实验在中场相区域以及中场相与低场相和高场相的分界处. 图中带箭头的细线表示实验程序,从上往下,首先进入有序相,然后等熵($S=0.15R\ln4$)降到待测的磁场,接着在常磁场下进行测量. 其中 a,b 和 c 表示图 12.8 中相应的三个曲线图. 曲线 a 代表 $B=0.08$mT 时,$\left(1\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)$反射峰(·)比(100)反射峰强得多. 曲线 b 在 $B=0.12$mT 时测量的,它在中场相和高场相的界面处,$\left(1\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)$信号在第一分钟内增加,而(100)峰却是减

小，这表明从(100)态至$\left(1\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)$结构的一级相变的转变过程. 曲线 c 在 $B=0.04\text{mT}$ 处，两个反射同速率衰减，与曲线 b 的行为不同.

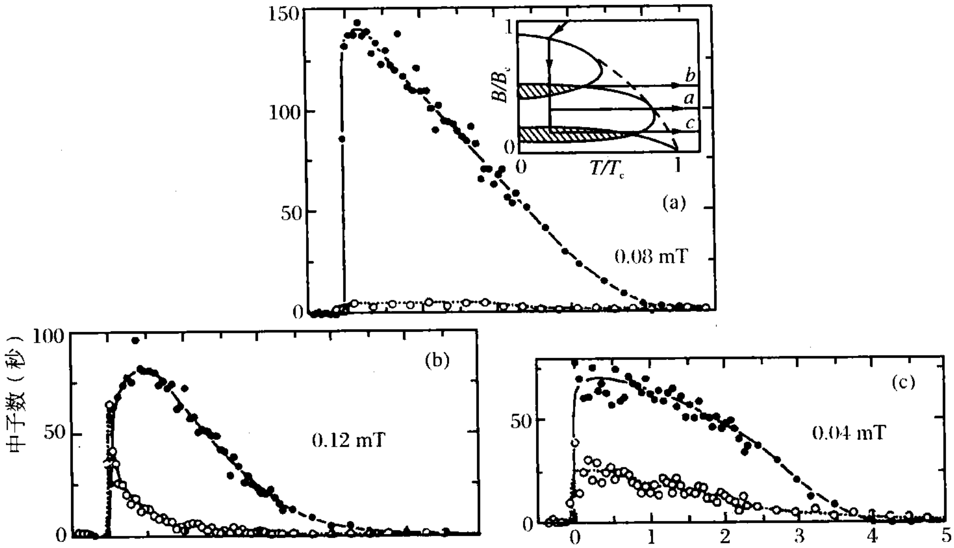


图 12.8　在中场区的中子衍射实验

(a) $B=0.08$ mT，$\left(1\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)$反射随 t 的变化；(b) $B=0.12$ mT，$\left(1\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)$(・)和(100)(o)反射随 t 的变化；(c) $B=0.04$ mT，上述两个反射随 t 的变化

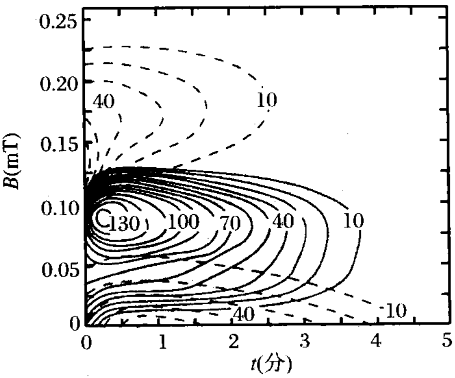


图 12.9　中子强度等值线相图

$\left(1\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)$为实线；(100)为虚线

根据在不同磁场下做的 17 次测量构筑的$\left(1\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)$和(100)中子强度的等值线相图表示在图 12.9 中. 图中最外边的等值线，10 次・秒$^{-1}$表示长程有序消失. 此图与磁化率测量所得相图十分相似，虽然外磁场的方向不一样，在磁化率测量中外场在[0 0 1]方向，而中子衍射在[0 −1 1]方向. 从中子衍射得到的相图同样明显地给出三个相，但相边界不是很清楚.

后来中子衍射实验又测量了不同磁场方向的相图. 主要结果表示在图 12.10 中.

图中用实线画出的是(100)有序相,而用双线画出的是$\left(0\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}\right)$相.可以很清楚地看到在磁化率测量中$\boldsymbol{B}\parallel$[0 0 1](等价于[100])所得到的三个相$AF_1$,$AF_2$和$AF_3$在中子衍射实验中非常好地被重复了(看图12.10中的横坐标[100]方向的相分布).

这里留下一个问题:$\boldsymbol{B}\parallel$[1 1 1]方向的有序矢量是什么?这里面有一个很大的磁场范围,磁化率数据表明是反铁磁有序,但经多方努力也未找到一个新的Bragg反射.理论却又预言是(100)有序,但实验(中子衍射)又未测出.此问题有待以后的实验和理论来解决了.

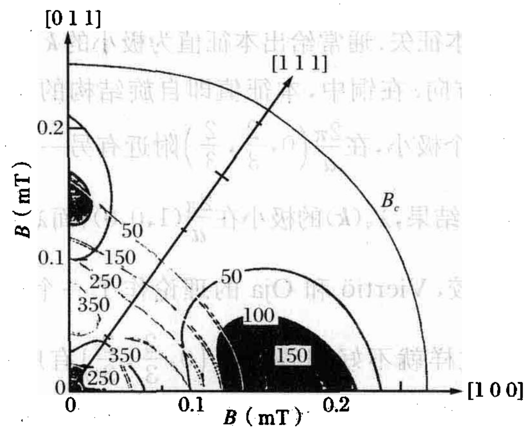


图12.10 在主晶轴平面中铜的中子强度与磁场的关系

B_c曲线是反铁磁相的边界线

12.3.4 理论计算的自旋结构

从理论上研究铜的自旋有序态首先由Kjäldman和Kurkijärvi开始的[87].他们预言了第Ⅰ类反铁磁性,这是由(100),(010)和(001)中子反射所表征的.在平均场理论中,这个结构在任意磁场中显示一个连续简并.所以,以后的理论工作都集中在简并的Ⅰ类态中认定基态.

在实验上观察到$\left(0\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}\right)$有序以前,Lindgard提出了一个量子涨落的理论[88],认为量子涨落在低场和高场态(100)之间可以稳定$(0\ \eta\ \eta)$有序的非公度结

构. Viertiö 和 Oja 用平均场理论也计算了$\left(0\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}\right)$结构，也可以稳定[89]. 由于后者的计算结果与实验符合很好，下面把此理论计算的结果作一介绍.

根据核自旋哈密顿量

$$H = H_{\mathrm{D}} + H_{\mathrm{RK}} + H_{\mathrm{Z}}.$$

Viertiö 和 Oja 找到了基态结构的分析解. 他们把 H_{D} 和 H_{RK}用矩阵形式表示

$$H = \sum_{i<j} \boldsymbol{I}_i \cdot \boldsymbol{A}_{ij} \cdot \boldsymbol{I}_j.$$

在平均场理论中，有序矢量 $\boldsymbol{k}$ 的反铁磁态的特征能量能从本征值方程找到

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k}) \cdot \boldsymbol{e}_n(\boldsymbol{k}) = \lambda_n(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{e}_n(\boldsymbol{k}), \quad n = 1,2,3$$

其中，$\lambda_n(\boldsymbol{k})$和 $\boldsymbol{e}_n(\boldsymbol{k})$分别是本征值和 3×3Fourier 变换相互作用矩阵 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{k}) = \sum_j \boldsymbol{A}_{ij} \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}_{ij})$ 的本征矢. 通常给出本征值为极小的$\boldsymbol{k}$矢量决定自旋调制，相应的本征矢量给出自旋方向. 在铜中，本征值即自旋结构的能量在 $\boldsymbol{k}$ 空间出现双阱：在$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$ 出现一个极小，在$\frac{2\pi}{a}\left(0,\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)$附近有另一个极小.

但是按第一原理计算结果，$\lambda_n(\boldsymbol{k})$的极小在$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$；而$\lambda\left(0,\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)$略高 10%.

为了和实验进行比较，Viertiö 和 Oja 的理论作了一个假设：$\lambda\left(0,\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)$比$\lambda(1,0,0)$略小一点. 但这样就不好理解为何$\left(0,\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)$有序在零场下不稳定而(100)态却是稳定的. 为了解释上述现象，我们必须检查相应的本征值和本征矢. 对$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$调制的本征值是双重简并的，自旋在垂直于$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$的平面中自由旋转. 而对$\frac{2\pi}{a}\left(0,\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)$调制的本征值是唯一的，因此选出了一个单一的本征矢. 易磁化轴的各向异性引起与$\left(0,\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)$有序相关的一个内禀的铁磁分量，可用↑↑描述. 这样就必须要一个外场来稳定↑↑↓的反铁磁性，而对(100)有序却是不必要的.

如果外场取[0 1 −1]方向，则当 $B<\frac{1}{3}B_{\mathrm{c}}$ 时，基态的自旋结构由图 12.11 给出. 基态的平均场方程由下式给出

$$\begin{aligned}\boldsymbol{S}_i &= (0,d_0,-d_0) + (0,d_1,-d_1)\cos(\boldsymbol{k}_1 \cdot \boldsymbol{r}_i) \\ &\quad + (0,d_2,d_2)\cos(\boldsymbol{k}_2 \cdot \boldsymbol{r}_i),\end{aligned}$$

式中，$\boldsymbol{k}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(0,\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)$，$\boldsymbol{k}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$. d_0 为磁化强度，正比于外场 B，

$d_0 = -\frac{1}{4}d_1 = SB/(B_c\sqrt{2}), 2d_2^2 = S^2 - 18d_0^2, S = \frac{3}{2}.$

在零场下，结构是纯(100)态，见图 12.11 中的(a)，图中仅给出正反交替的一个铁磁平面. 当磁场增加时，$\left(0, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$有序逐渐生长，而(100)有序逐渐消退，(b)给出的是 $B = 0.17B_c$ 时的情况. 当 $B = \frac{1}{3}B_c$ 时，反铁磁性仅有$\left(0, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$，正如图中(c)所示. 此结构像 ↑ ↑ ↓：两个子格子平行于外场，另一个反平行于外场. 理论还预言在 $B > \frac{1}{3}B_c$ 时，存在一个 $3-\boldsymbol{k}$ 态，它由同时存在的(100)，(010)和(001)的 Bragg 反射所表征，但实验上还未发现.

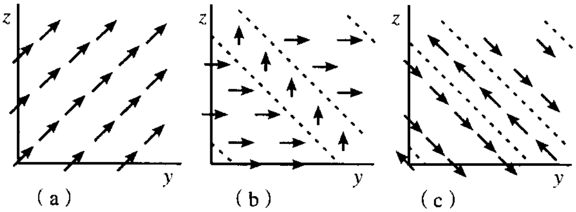


图 12.11 外磁场沿[0 1 −1]方向时，铜的核自旋结构

(a) $B = 0$：反铁磁的 $\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$结构；(b) $0 < B < \frac{1}{3}B_c$：有序矢量$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$和$\pm\frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$的结构；(c) $B = \frac{1}{3}B_c$：$\left(0, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$有序的结构

在图 12.12 中给出了理论计算的立体图，这与图 12.11 是对应的，但必须把图 12.11 中的 yz 平面旋转 180°，恰好对应图 12.12 中最上层的一个平面.

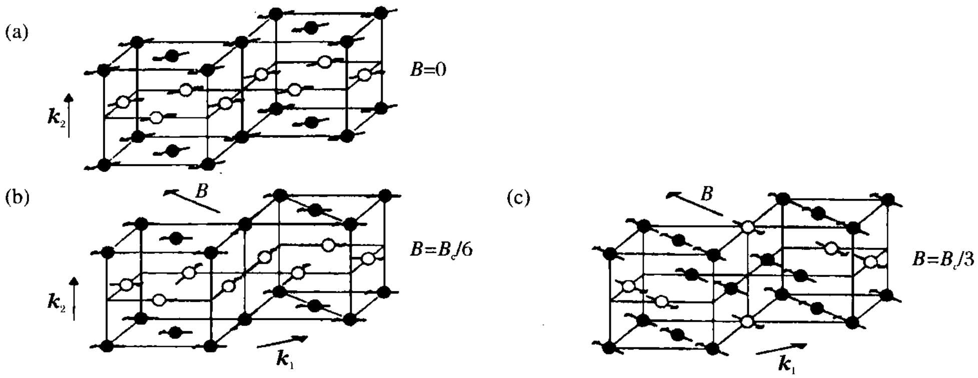


图 12.12 B 沿着[0 1 −1]方向时，铜的有序的自旋结构

图中 $\boldsymbol{k}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$，$\boldsymbol{k}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$. (a)，(b)和(c)三个图与图 12.11 中的三个图相对应

12.4 银和铑的核磁有序

银的核磁有序实验要比铜困难得多,这是因为它的核磁矩是铜的 1/20. 天然的银有两种稳定的同位素,^{107}Ag(51.8%)和^{109}Ag(48.2%). 它们的核磁矩分别为 $-0.113\mu_N$ 和 $-0.130\mu_N$. 所以在实验上要达到饱和磁化很困难. 举例来说,一个由 80 片厚为 25 μm 的多晶箔组成的样品,在温度 $T=200$ μK,用 $B=7$ T 的磁体磁化,平衡的极化程度只是 91.4%,相当于 $S=0.26R\ln 2$,而对铜来说,可达到 99.9%. 在银中达到高的极化程度是一个慢过程,在 $T_e=200$ μK,高磁场下自旋-晶格弛豫时间为 14 小时. 在第一级核去磁以后要等待这样长的时间,而漏热又是不可避免的,这给实验带来更大的困难. 直到 1991 年才在实验上达到银的有序态.

由于银的核自旋为$\frac{1}{2}$,且 RK 相互作用强,从 NMR 实验得到 $R=-2.5\pm 0.5$,与电子能带结构的理论计算值符合很好. 间接的 RK 交换相互作用比直接的偶极相互作用差不多大三倍,所以银是研究最近邻 Heisenberg 反铁磁体的最佳模型(fcc 晶格),它的基态自旋结构特别有吸引力.

另外,在银中研究负温度下的核磁有序是有可能的. 它的 τ_2 较长,为 10 ms. 只要在 $t<\tau_2$ 时翻转磁场,核自旋在如此短的时间内来不及在能级上重新分布,这样在上面能级上的自旋比下面的多. 按 Boltzmann 因子 $\exp(-\mu B/k_B T)$,这相应于 $T<0$. 由于银中的反铁磁相互作用,自旋反平行是减小能量,而平行排列相应于能量极大,所以预计 $T<0$ 的基态是铁磁的.

实验上已经观察到在 $T_N=560$ pK 以下的反铁磁态和 $T_c=-1.9$ nK 的铁磁转变. 下面我们分别叙述在磁化率、NMR 和中子衍射的实验结果,同时也给出铑的一些实验观察. 在铑中核磁有序态还未达到.

12.4.1 银的核磁有序实验

实验方法与铜的核磁有序实验基本相同,只是把第二级核去磁兼样品换成银,但实验要比铜更困难.

1990 年 Helsinki 的研究组测量了银的磁化率,在 $T>0$ 温度降至 1.0 nK,在 $T<0$温度达到 -4.3 nK. 图 12.13 给出此测量结果[90]. 实验曲线的形状是很好的

Lorentz 型. 在 $T>0$, 体系吸收能量, 而在 $T<0$, 体系则是发射能量.

用第二节中给出的公式, 从 $\chi''(f)$ 可以算出 $\chi'(0)$. 磁化率 $\chi'(0)$ 的倒数与温度 T 的关系表示在图 12.14 中. 在 $T>0$ 时, 数据显示反铁磁性, 遵守居里-外斯定律, $\chi'(0)=C/(T-\Theta_A)$, 其中 $\Theta_A=-4.8$ nK, $C=2$ nK. 在 $T<0$ 时, 为铁磁性, $|\chi'(0)|=C/(|T|-\Theta_F)$, 其中 $\Theta_F=2.8$ nK. 按平均场理论, $|\Theta_A|=|\Theta_F|$. 如对两个实验值取平均, 并做样品形状的修正, 则可得 $R=\Theta/C=-2.5$. 此值与 NMR 实验得出的值是一致的.

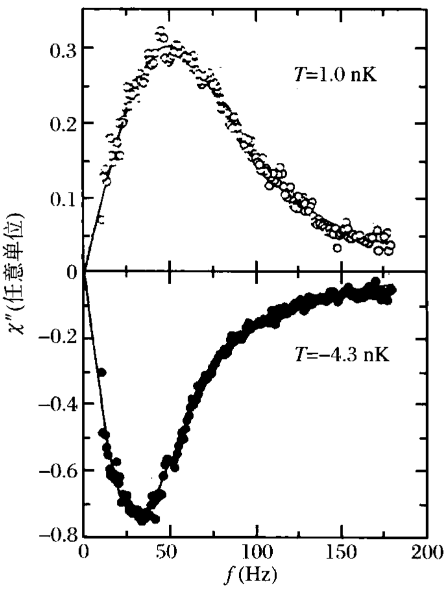


图 12.13　NMR 吸收 $\chi''(f)$

上面的曲线表示 $T=1.0$nK 的 $\chi''(f)$; 下面的曲线表示 $T=-4.3$nK 的 $\chi''(f)$

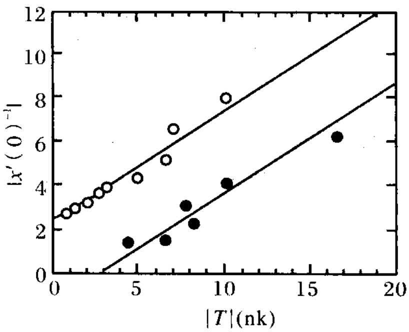


图 12.14　银的磁化率与温度的关系

○为 $T>0$ 的数值; ●为 $T<0$ 的数值

1991 年测量了退磁到不同的低磁场下静态磁化率随时间(即随温度)的变化, 其结果表示在图 12.15 中[91]. 在 $T>0$ 情况, 测到了有序态的转变. 从四条曲线可以看到, 它们和铜的情况类似, 在 $\chi'(0)$ 开始减小以前, 有一个极大或转折, 这正是反铁磁有序的信号.

但是银的反铁磁有序最清楚的实验是测量 NMR 谱与有序相关的变化, 这在图 12.16 中给出. 图中曲线(a)是退磁至 2 μT 测的谱线, 显示有一个向高频处的 20 Hz 的频率漂移. 这个漂移随时间(即温度上升)而减小, 至 T_c 处消失. 但是如果把此信

号减去顺磁态的信号(图 12.16 中虚线)得到的峰,峰高虽随时间减小,但常数的频率漂移却不变,这是反铁磁态的表征,且给出这是一个一级相变.

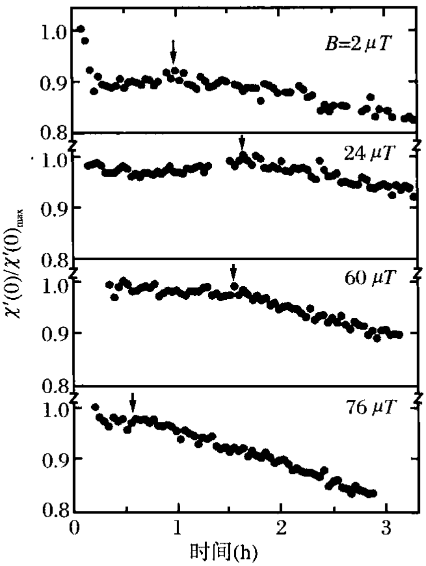


图 12.15　银核的静态磁化率在四个不同外磁场下随时间的变化

每一组数据分别以 $\chi'(0)_{max}$ 标度.箭头表示从有序态向顺磁态的转变

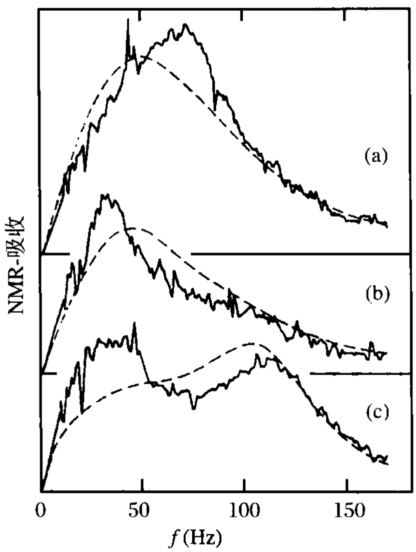


图 12.16　银中的 NMR 吸收与频率的关系

(a) +2 μT;(b) −5 μT;(c) +24 μT;图中虚线是一小时后顺磁相的谱线

NMR 漂移与退磁的程序有关.如果加一个小的翻转磁场 −5 μT,频率漂移就在低频方向,如图 12.16 中曲线(b).但当磁场再返回并增至 24 μT,则可以观察到两个极大,这表示在图 12.16 中的曲线(c).这曲线表明在有序态存在两个反铁磁共振模式.图 12.16(a)显示高频模式.图 12.16(b)显示低频模式,而图 12.16(c)两个模式共存.

根据上述的 NMR 频率漂移数据和磁化率测量的数据可以作出 $T>0$ 情况下银的相图.这表示在图 12.17 中.虽然在 NMR 实验中显示有两个相存在,但由于样品是多晶的,情况就变得较为复杂,所以从实验数据仅能给出一个有序态.图中的相图是以磁场 B 与熵 S 表示的,其中 $S_{max}=R\ln 2$.

图 12.17 中相图的形状是很有意思的,它在中间鼓出.这表明银的核自旋体系在磁场中出现反铁磁有序比在零场中容易.在 $B=0$ 时,测量的临界温度为 560 pK ± 60 pK,

而在 $B=32\ \mu T$，$T_c=700\ pK\pm120\ pK$。上述数据说明在 B-T 平面中的相图是与 B-S平面中的相图一致的.

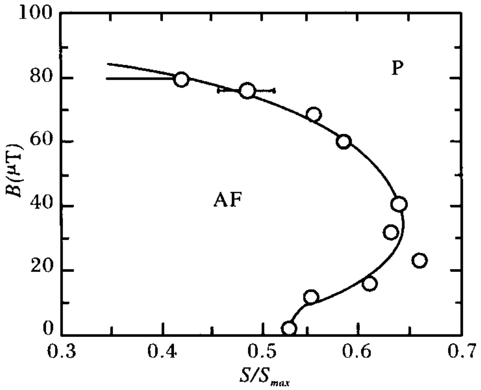


图 12.17　银的核磁有序相图

AF 为反铁磁相；P 为顺磁相

在 $T<0$ 时，静态磁化率与温度的关系表示在图 12.18(a)中[92]．最上面的曲线的两条线交叉点就是顺磁态到铁磁态的转变点，$T_c=-1.9\ nK\pm0.4\ nK$，其温度是从极化程度 p 给出的，利用公式：$1/|p|-1=0.55|T|(nK)$．从实验得到的数据加上理论计算的相图表示在图 12.18(b)中．两个点为实验数据．另一条线为 $T>0$ 时的相图.

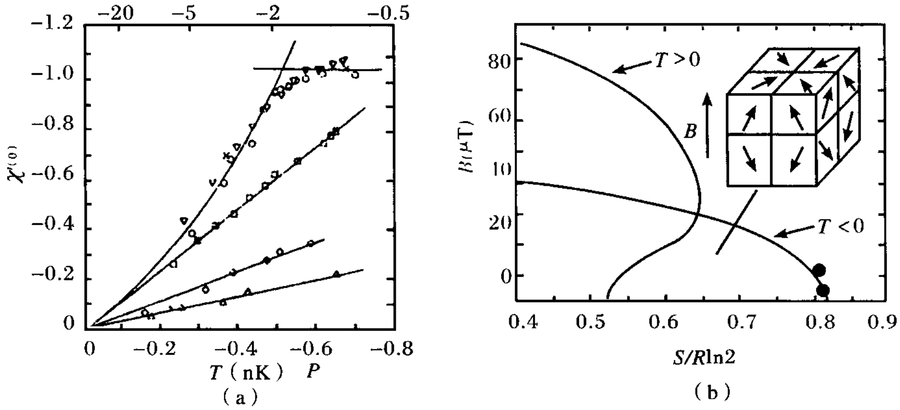


图 12.18

(a) $T<0$ 时，银的核磁化率 $\chi'(0)$ 与核自旋的极化 P 和温度的关系 $B_y=0(\circ)$，5 $(\triangledown)$，20$(\square)$，50$(\diamond)$和 100 $\mu T(\triangle)$，$B_z=5\ \mu T(\times)$；(b) 为 $T<0$ 时的相图

12.4.2 理论计算的自旋结构

理论计算的方法与铜的自旋结构类似. 主要考虑一个自旋的集合在各向同性的交换耦合与各向异性的类偶极力作用下, fcc 体系的基态. Heinila 和 Oja[93] 研究了 Ⅰ 类反铁磁性通过量子涨落选择基态自旋结构.

他们首先计算了外磁场对各向同性的 Heisenberg 反铁磁体基态的影响, 发现随磁场的增加有序自旋结构从 1-$\boldsymbol{k}$ 态向 3-$\boldsymbol{k}$ 态的过渡. 这个问题在以前的研究中被忽略了, 人们大量研究的是更复杂的情况, 即有易磁化平面的各向异性的有序结构.

接着又研究了具有易磁化平面各向异性的 Ⅰ 类 fcc 反铁磁体的基态自旋结构. 在这些体系中反铁磁调制的幅值垂直于各自的 Ⅰ 类有序矢量, 即 $\boldsymbol{k}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$, $\boldsymbol{k}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1,0)$ 和 $\boldsymbol{k}_3 = \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$. 所谓 1-$\boldsymbol{k}$ 态即基态的自旋有序由上述三个矢量中的一个来描述. 而 3-$\boldsymbol{k}$ 态则三个矢量同时存在.

理论上计算得到, 银的核自旋在 $T_N = 560$pK 以下是 Ⅰ 类反铁磁体. 随磁场的增加, 基态将从一个单一的 Ⅰ 类调制结构过渡到一个有三个 Ⅰ 类调制的态. 在负的核自旋温度, 预言了一个铁磁畴结构, 这倒和实验一致. 但是否存在 1-$\boldsymbol{k}$ 态至3-$\boldsymbol{k}$态的过渡, 需要实验来验证. 下面我们仅给出理论计算的自旋结构图, 具体计算过程可参阅他们的原始论文.

在正温度, 磁场取[1 1 0]方向, $T = 0.17$ nK 的银自旋结构在图 12.19 中给出. (a)代表低磁场下($B < 0.4B_c$)的 1-$\boldsymbol{k}$ 态. (b)代表高场下($B > 0.4B_c$)的 3-$\boldsymbol{k}$ 态, 也就是有三个传播矢量.

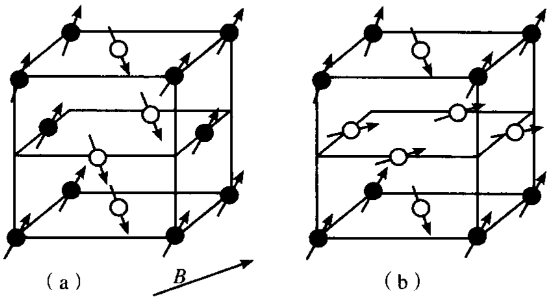


图 12.19　银的核自旋结构

$T = 0.17$ nK　$B \parallel [110]$. (a) $B/B_c < 0.4$;
(b) $B/B_c > 0.4$

在负温度时的结构已在图 12.18 中给出,图中右上角就是铁磁畴的结构.

理论计算的自旋结构有待中子衍射实验来证实.

12.4.3　中子衍射实验

银的核自旋系统在 $T_N = 560$ pK 观察到反铁磁转变,而在 $T_c = -1.9$ nK观察到铁磁性转变.这种长程有序态还需由中子衍射实验来证实.

银核的中子衍射实验是由赫尔辛基技术大学与德国柏林的 Hahn-Meitner-Institute 合作并在柏林做的.1995 年得到实验结果[94,95],下面作一简单介绍.

预冷机是 Oxford600 稀释制冷机,无负载时的最低温度是 5 mK,在 10 mK 时的制冷功率为 4 μW.第一级核去磁用 1.4 kg 铜,外面的超导磁体为 9 T.第二级核去磁兼样品用同位素增强的^{109}Ag单晶制成,重 2 g,尺寸为 0.7 mm×12 mm×25 mm.样品外面用于极化与退磁的磁体由一对开缝的线圈组成,以便让中子束通过,磁体达 7 T.

核级的电子温度 T_e 用^{195}Pt 采用脉冲 NMR 技术测量,置于第一级的顶部.它用^{60}Co 核取向温度计和参考标准 SRM786 校正.

在样品的下端还安装了测量低频磁化率的线圈,用 rf-SQUID 测量.

实验程序如下:铜的核级在 9 T 磁场中由稀释制冷机预冷至 10 mK.然后把混合室和铜核级之间的超导热开关断开,让铜级与稀释制冷机热绝缘.接着铜级绝热去磁至 60 mT,温度达到 50 μK～70 μK,在此同时把 7 T 的极化磁场加到样品上.银的核自旋体系慢慢极化,这是由于自旋-晶格弛豫时间比较长,约为 10 小时.在银核被极化后(典型值为 95%),进一步对样品去磁,这过程要快.这时银的核自旋体系的温度又下降几个量级,但银的传导电子温度还保持在铜制冷剂的温度.在核自旋温度慢慢上升过程中进行中子衍射实验并同时进行交流磁化率的测量.

使用的中子束的波长为 0.44 nm,样品处中子通量为$2\times10^5\ \mathrm{s^{-1}\cdot cm^{-2}}$.在测量过程中可以使用非极化的中子束或极化的中子束.中子束通过一个极化器,极化程度达到 $p_n = 0.92$,但中子强度要受到损失.中子束的极化程度可以用外面的磁场维持,且可用反转线圈把中子的极化换向,效率达 99%.中子束的极化程度是使用一个 Heusler 晶体(Cu_2MnAl)来分析的.实验中发现,束的极化依赖于第二核级的磁场,如 7 T 时,$p_n = 0.85$;而在 $B = 5$ T 和 0.5 T 时,p_n 分别为 0.76 和 0.65.这样在实验中多数极化束测量均在最大磁场下(7 T)进行的.

本实验在测量核自旋体系的温度上有一重大改进,直接用透射的中子束来测量核自旋温度,而在铜的中子衍射实验中是用交流磁化率测的.它的原理是一个中子的散射和吸收的概率与中子和核自旋的相对取向有关,这就可以得到核自旋极

化 p 的信息.

中子束有自旋平行和反平行于磁场的两个分量，当它们通过样品时，均以不同的强度指数衰减，相对的透射率 ε 为

$$\varepsilon = p_n[t_r^2 - \exp(2\zeta p)]/[t_r^2 + \exp(2\zeta p)].$$

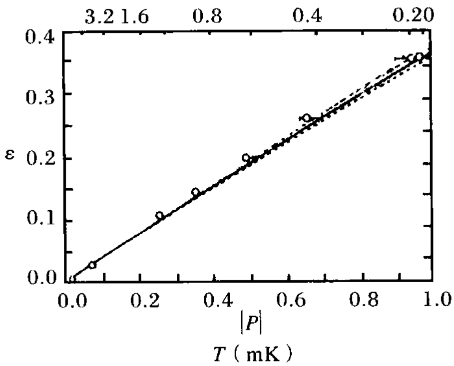


图 12.20　透射效应与核极化和温度的关系

此公式中两束分量已作了些修正，因实验中要通过用于磁屏蔽的被磁化了的圆筒. 式中 $t_r = t_+/t_-$，t_+ 和 t_- 分别为平行与反平行于磁场的中子束分量的透射. 在 $p = 0$ 时，实验得到 $t_r^2 = 1.02$. 样品处中子束的极化程度 $p_n = 0.884$. 实验给出 $\zeta = 0.407$. 这样从测量的 ε 可以求出银核的极化 p. 再从 $p = \tanh(\mu B/k_B T)$ 得到温度 T. 实验测量的 $\varepsilon(p)$ 及与温度 T 的关系表示在图 12.20 中. 这样不必另外进行校正就可用来测绝对温度.

核的极化同样也影响非极化的中子，所以非极化的中子束的透射也可用来测量核的极化，这样在低磁场下，可以得到有关熵的值. 在银的有序态实验中，用它决定有序转变的温度 T_N.

银核有序态的中子衍射实验是在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 沿着[001]或[010]方向去磁至有序态下做的，$B = 0$ 时的两组中子数据在图 12.21中给出. 在 $\boldsymbol{B} \parallel [001]$方向去磁时，中子信号的存在提供了银核进入反铁磁有序的有力证据. 但请注意图中的另一组数据，当 $\boldsymbol{B} \parallel [0\ 1\ 0]$方向去磁至零时，没有反射存在. 所以中子衍射实验证明观察的反铁磁有序态仅有 1-$\boldsymbol{k}$ 的结构. 图中右上角 p 与时间 t 的关系是由非极化中子的透射测量得到的. 临界极化 p_c 值是外推至 Bragg 反射消失的时间 t_c 得到的. 零场下 $p_c = 0.75$，得 $T_N = 700\text{pK} \pm 80\text{pK}$.

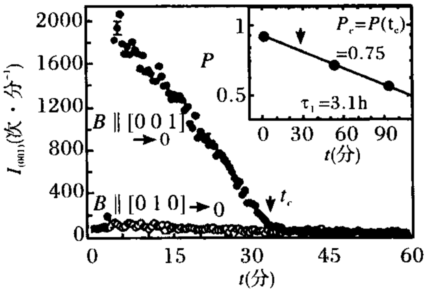


图 12.21　中子强度与时间的依赖关系

银核反铁磁有序的 B-S 相图在图 12.22 中给出. 图中也给出原来磁化率的结果，两者符合很好. 但实验中并未找到理论上预言的当磁场增加时会出现从 1-$\boldsymbol{k}$ 态向 3-$\boldsymbol{k}$ 态的过渡.

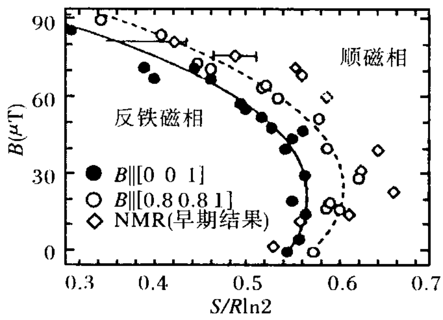


图 12.22 中子衍射实验测得的银核 B-S 相图

12.4.4 在银和铑中负温度的获得

银和铑的核自旋 $I=\frac{1}{2}$,它们的自旋-自旋弛豫时间 τ_2 较长,所以可以较容易得到负的温度,因而可以研究负温度下的核磁有序.到目前为止,在银中观察到 560 pK 处的反铁磁相变,-1.9 nK 处的铁磁相变.而在铑中虽然还未达到有序相,但创造了正负温度的世界记录,280 pK 和-750 pK.

下面我们仅用图来说明负温度是如何获得的.银或铑核的能级在外磁场中只有两个$\left(因\ I=\frac{1}{2}\right)$,一个是核磁矩 $\boldsymbol{m}$ 平行于外场,另一个反平行于外场.核在 Zeeman 能级上的分布决定于 Boltzmann 因子 $\exp(\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{B}/k_{\mathrm{B}}T)$.在正温度上能级上的核子数($\boldsymbol{m}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 反平行)总是小于下能级上的核子数.在绝对零度,所有的核均处于 $\boldsymbol{m}$ 平行于 $\boldsymbol{B}$ 的基态上.这表示在图 12.23 中.当 T 从 $T=+0$ 升高,核翻转进入上能级.在 $T=+\infty$ 时,两个能级上有相同数目的自旋.当能量进一步增加,核自旋的分布仍能用 Boltzmann 因子描述,但 $T<0$.最后,当温度从负温度边接近零时,即 $T\to-0$,所有的核都占据在最高能级上.

当两个系统热接触时,热量总是从热端输向冷端,所以负温度比正温度更热.晶格和传导电子不能冷到一个负温度,这是因为在此种情况下能谱上没有上面的边界,在 $T<0$ 时,体系的能量是无限的.

在 $T=+0$,一个孤立的核自旋体系有最低的 Helmholtz 自由能;而在 $T=-0$,则有最高的自由能.所以正、负温度的基本差别在于:在正温度能量趋于极小,而负温度能量趋于极大.

在银中最近邻的反铁磁 RK 交换相互作用比偶极力大三倍,核磁矩将是反平

行排列，当 $T>0$ 时导致反铁磁性；而在 $T<0$ 时差不多完全相同的相互作用将产生铁磁核有序.

在实验上从 $T>0$ 到 $T<0$ 的粒子数反转，在银和铑中是可能的(参看图 12.23). 在极低温下只要在时间 $t \ll \tau_2 = 10$ ms 内，迅速翻转磁场 $\boldsymbol{B}$ 就可以实现. 此时核来不及在能级之间重新排列. 在某种意义上说，体系从正温度通过 $T=+\infty=-\infty$ 到负温度，没有通过绝对零度，因此并不违反热力学第三定律. 在铜中 τ_2 比银中短 100 倍，要在 $T<0$ 时产生自发核有序就更为困难.

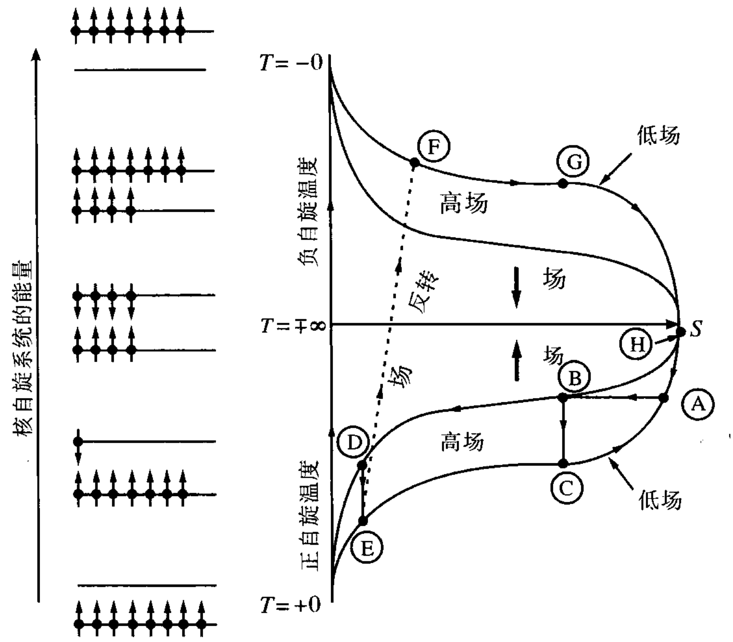


图 12.23　银或铑中负温度获得的示意图

左边是核自旋的能级图

下面我们按图 12.23 把在银或铑金属中如何得到负温度的程序简述如下：

Ⓗ→Ⓐ：两个核级由稀释制冷机冷却至 $T_i = 15$ mK.

Ⓐ→Ⓑ：在磁场慢慢增加到 $B_i = 8$ T 下极化.

Ⓑ→Ⓒ：第一级核级(20 mol. Cu)绝热去磁至 $B_f = 100$ mT，产生 $T_f = 200\ \mu$K.

Ⓑ→Ⓓ：做成多晶箔的 2g Ag 或 Rh 样品，作为第二核级，在 $B_i = 8$T 冷却至 200 μK.

Ⓓ→Ⓔ:Ag 或 Rh 的样品从 8 T 绝热去磁至 400 μT,自旋体系冷至 nK 范围,由慢的自旋-晶格弛豫($\tau_1 = 14$ h)而与传导电子热绝缘.此时传导电子仍在 200 μK.再继续去磁至零场(图中未标出)在铑中达到创记录的 280 pK.

Ⓔ→Ⓕ:负温度的获得是由翻转 400 μT 磁场,要在 1 ms 之内完成.迅速的反转要损失些极化.再去磁至零场(图中未画出)在铑中达到创记录的 −750 pK.

Ⓕ→Ⓖ→Ⓗ→Ⓐ:体系开始损失它的负极化,经过几个小时,穿过 $T = -\infty = +\infty$,从负温度到正温度.

Ⓒ→Ⓐ:第一核级慢慢热起来,在 100 mT 磁场下从 200 μK 升至 15mK.到此新的一轮实验又可重新开始.

12.4.5 铑的核磁有序实验

金属铑是面心立方(fcc)结构,核自旋为$\frac{1}{2}$,是纯^{103}Rh.它的旋磁比 $\gamma/2\pi = 1.34$MHz·T^{-1},核磁矩 $\mu = 0.088\mu_N$.它比银更难达到有序态.

铑与银相比,不同之处在于它除了存在反铁磁的最近邻交换作用以外,还有一个不可忽略的次近邻相互作用.这就导致与银不同的核磁有序的行为.银在 $T>0$ 时最近邻的交换相互作用产生反铁磁有序,而同样的作用在 $T<0$ 时就产生铁磁有序.在铑中$T>0$和 $T<0$ 时可能都是反铁磁有序.

由于实验方法和冷却程序与银相同,且在前面已给出,这里仅列出到目前为止的实验结果.

铑样品作为第二核去磁级由第一级核去磁冷至 200 μK($\tau_1 = 14$ h),实验中企图观察 Rh 的超导转变,因它的 $T_c = 325$ μK,理应测出,但未观察到.作者认为是出现了很强的过冷所致.

铑作为第二级核去磁后,核自旋温度降得很低.它的 $\tau_2 = 10.5$ ms,使用 $t = 0.1$ ms～1 ms的时间翻转磁场获得负温度.在正、负温度下测量了磁化率.

动态磁化率的测量是扫描激发磁场的频率 f,用 rf SQUID 记录 NMR 谱,得到 $\chi' - i\chi''$.在零外磁场下,$T>0$ 和 $T<0$ 的几组测量值表示在图 12.24 中[96].图中画出的实线是 Lorentz 线形的拟合.

静态磁化率 $\chi'(0)$可根据第二节中给出的公式从 $\chi''(f)$计算得到.Rh 核自旋温度仍用热力学第二定律决定 $T = \Delta Q/\Delta S$.ΔQ 是外加一个热脉冲到核自旋系统,按公式

$$\Delta Q = \pi f \chi''(B_z^{rf})\Delta t/\mu_0.$$

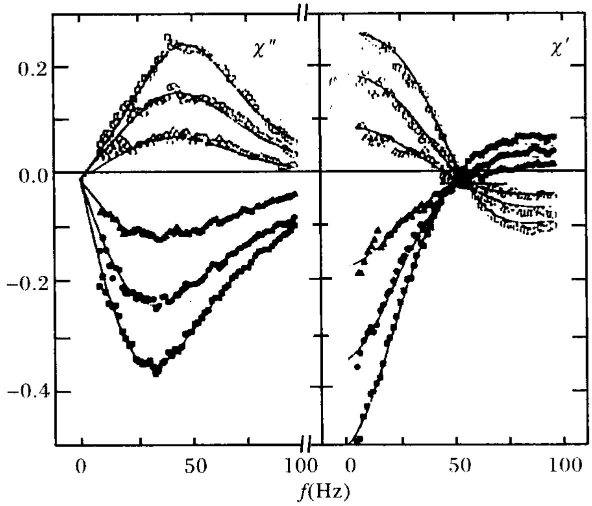


图 12.24　在零磁场下测量的铑核的 NMR 吸收曲线 χ″和色散曲线 χ′

$T>0$:初始极化 $P=0.51$(□),0.32(○),0.15(△);$T<0$:初始极化 $P=-0.51$(■),−0.35(●),−0.17(▲)

计算得到,式中 μ_0 为真空中的磁导率,$\Delta t=2$ s～5 s,是 rf 激发场 $B_z^{rf}\sin(2\pi ft)$的时间间隔. rf 场的均匀度估计好于 5%. 熵 ΔS 使用顺磁态的热力学方程,在 400 μT 测量极化而算得. 这样得到的χ′(0)与温度 T 的关系表示在图 12.25 中.

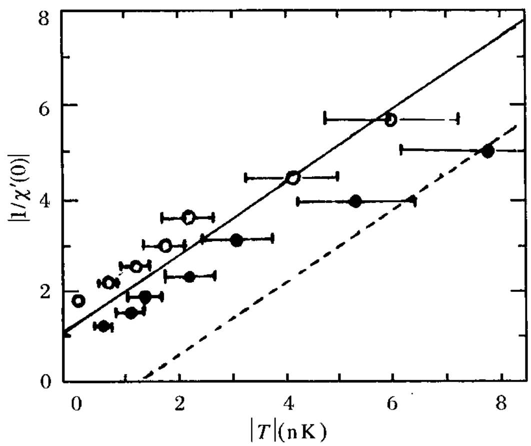


图 12.25　铑核自旋的 1/χ′(0)与温度 T 的关系

(○)为 $T>0$;(●)为 $T<0$

图中的实线是反铁磁的居里-外斯定律 $\chi = C/(T - \Theta_S)$，得到 $\Theta_S = -1.4$ nK，这是 $T>0$ 的情况. 在 $T<0$，测量数据显示在 $T=-6$nK 出现从铁磁向反铁磁的过渡.

实验企图在 $T>0$ 时探测反铁磁有序态的转变，但温度降至 280 pK 仍未观察到. 在铑中这样难达到有序态倒是有点意外. 这要靠以后进一步的工作了.

12.5　其他金属中的核磁有序实验

本节主要介绍两类金属中的核磁有序的实验工作. 一类是自旋-晶格弛豫时间 τ_1 很短，冷却时核自旋温度与电子的温度是相同的. 在这类实验中金属仍是"简单"的，即无超精细增强. 为观察核自旋体系的自发磁有序，需选择较大的核磁矩和较强的核-电子耦合（即小的 Korringa 常数）的材料，否则目前的制冷技术无法达到核磁有序的温度. 第二类金属是所谓超精细增强的 Van Vleck 顺磁体，如 Pr 和 Pr 的金属化合物，它们的核磁有序温度一般在 mK 量级，这类材料也是最早研究的.

12.5.1　$AuIn_2$ 和 $PtFe_x$ 的核磁实验

这类金属的 Korringa 常数 $C_K \leqslant 0.1$ s・K，属于核自旋与电子加晶格之间存在强耦合的金属. 而铜和银则属于弱耦合一类.

$AuIn_2$ 的 $C_K = 0.11$ sK，而 Pt 的 $C_K = 0.03$ sK. 它们的核磁矩分别为 5.51 μ_n 和 0.597 μ_n，自旋分别为$\frac{9}{2}$和$\frac{1}{2}$.

在立方的金属间化合物 $AuIn_2$ 中的 In 核在 $T_c = 35$ μK 发生核铁磁相变，而 $AuIn_2$ 在 207 mK 以下是 I 类超导体[97]. 这就可以研究核的磁有序态与电子的超导态之间的相互作用.

在 $PtFe_x$（$x = 11\times10^{-6}$ 和 41×10^{-6}）中的 Pt 的核磁性受少量的电子磁性杂质的影响可以研究核磁性与电子磁性的相互作用. 在 Pt 中的核磁有序至今还未达到（Pt 核冷至 0.3 μK，样品冷至 1.5 μK），但在核磁性质上已做了一些实验工作[98].

下面我们分别介绍德国 Bayreuth 大学 Pobell 研究组在这两类金属中做的实验工作.

实验装置上与铜和银的不同之处在于处在第二核级的样品与第一核去磁级之

间有一超导开关连接.在第一核去磁级去磁冷却到 80 μK(115 mT)后,超导 Al 热开关打开,与第一核级断开的样品也冷至 80 μK,然后第二核级再去磁冷却至最低温度和测量的磁场.

$AuIn_2$ 的核磁化率和核比热的测量结果表示在图 12.26 中,去磁后核自旋温度与电子温度是相同的.交流磁化率和比热测量在 30 μK≤T≤10 mK 和 2 mT≤B≤115 mT 之下进行.在 B≥2 mT 时,$AuIn_2$ 是不超导的.图中给出的曲线是在最低磁场 B = 2 mT下的值.从曲线可得到 Weiss 温度为 Θ = (+ 43 ± 11)μK,核居里温度为(35 ± 3) μK,即比热曲线上的极大值处的温度,在此温度下 In 核自旋发生铁磁有序.

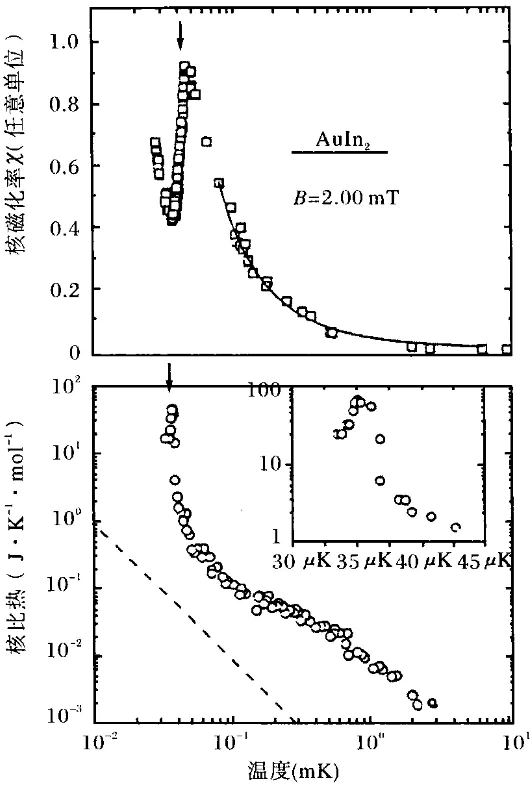


图 12.26　在 2 mT 下 $AuIn_2$ 中的 In 核的核交流磁化率和比热

NMR 的测量与交流磁化率和比热测量同时进行.得到的自旋-自旋弛豫时间

τ_2 强烈依赖于温度和磁场.从 1 mK 至 0.1 mK,τ_2 下降二个量级,这是在铁磁转变以上的温度范围发生的(参看图 12.29).

1996 年实验工作延伸至 $AuIn_2$ 的超导态,即 $B<2$ mT,研究核磁性与超导电性之间的相互影响.结果表示在图 12.27 中.在 200 μK 和 207 mK 之间测量了超导转变的临界场,符合 BCS 方程:

$$B_S(T) = 1.45 \text{ mT} \cdot [(1 - T/207 \text{ mK})^2].$$

在 42 μK 与 200 μK 之间的临界磁场有些下降,42 μK 时 $B_S = 1.41$ mT.从 42 μK 开始有一个突降,从 $B_S(42\ \mu\text{K}) = 1.41$ mT 降至 $B_S(35\ \mu\text{K}) = 0.95$ mT.表明从核的顺磁相进入核铁磁相.温度进一步下降 B_S 减小不多,逐渐趋于常数值 $B_S(25\ \mu\text{K}) = 0.87$ mT.这表明临界磁场下降的主要部分发生在 $T_c(\chi_{max}) = 42\ \mu$K 与 $T_c(C_{max}) = 35\ \mu$K之间,即交流磁化率与比热出现极大的两个温度之间,这在图 12.27(b)中看得更清楚.

临界磁场的减小值 ΔB_S,及在 $T<35\ \mu$K 时 B_S 趋于常值,与核熵的减小 ΔS 或核极化 P 有关.实验中发现 $\Delta B_{s,max} \propto \Delta S/S$ 和 $\Delta B_{s,max} \propto P^2$(本实验中 $\Delta S/S \leqslant 29\%$).这种依赖关系可以定性地用磁畴在铁磁相中的形成来解释.在预冷时,核自旋体系在外磁场下的顺磁相区域极化,当它进入铁磁相时就可能引起沿外场方向磁化的磁畴的生长,这就形成一个核铁磁系统的宏观磁化强度,它随极化程度的增加而增加.

在图 12.27(b)中的插图给出两条磁化率与磁场的关系曲线.右边处在顺磁态,超导转变很陡;左边处在铁磁态,超导转变展宽,$T<38\mu$K 转变宽度为 0.2mT.从陡转变到转变展宽发生在$T = 37\mu$K附近的 1μK 范围之内.

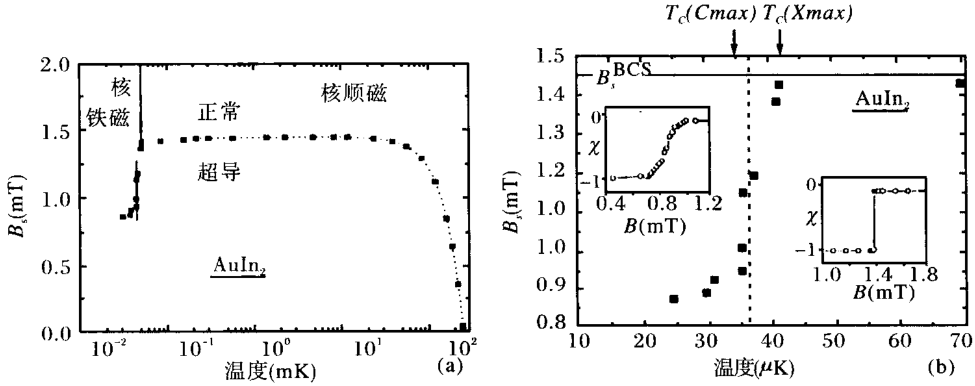


图 12.27

(a) $AuIn_2$ 超导转变的临界场 B_s 与 T 的关系.虚线是 BCS 理论,实线是核铁磁相变;(b) B_s-T 图,在铁磁相变处的放大.内插图为 χ-B 曲线

在 $T<37\mu K$ 测量磁化率得到 $B=0$ 时，$\chi=-1$. 说明核自旋系统处在铁磁态时，整个样品仍处于超导态. 这两个现象是否共存到绝对零度，实验数据还无法决定. 超导电性和铁磁性的共存揭示了一类新的磁性超导体. 在电子磁性中这两类现象共存还未观察到，顶多是在居里温度附近出现在很窄温度范围内的超导电性的铁磁性振荡型共存（在Ⅱ类超导体中）.

在 $AuIn_2$ 合金中超导的相干长度 $\xi_0=5\ \mu m$，而引起核磁有序的间接 RKKY 交换相互作用的特征长度为 nm 量级，所以超导电性对磁性的影响预料会很弱. 实验上在 $T<T_c$ 时扫描磁场，使样品从超导态进入正常态，未观察到温度的增加. 当从正常态和核有序态扫描至超导态，然后回到正常态，也未测出熵的损失. 这表明在超导态时核自旋的排列仍是铁磁有序，就在 $B=0$ 时也是如此. 这是一个非常重要的实验结果，因为核的铁磁有序是由核磁矩之间通过正常传导电子为媒介的间接交换相互作用而引起的，但正常电子数目的变化对核磁有序毫无影响，这可能是 ξ_0 远比交换作用的特征长度大的缘故.

下面我们看 $PtFe_x$ 的一些实验工作，其中 $x=11\times10^{-6}$ 和 41×10^{-6}. 此实验的目的有二：一是寻找 ^{195}Pt 可能的核磁有序转变；二是研究少量铁杂质引起的电子磁性与核磁性之间的相互影响.

实验上测量了比热和交流磁化率及 NMR. 图 12.28 给出交流磁化率的数据，温度范围为 0.3 μK 至 100 mK. 图中在 mK 范围有一个圆的峰，峰值处的温度以 T_f 表示，是铁杂质的巨电子磁矩的自旋玻璃冻结温度. $T>T_f$ 的两条实线表示电子的居里行为. $T<50\ \mu K$ 是 ^{195}Pt 核的居里行为. 实验中 $T>2\ \mu K$ 核与电子处于热

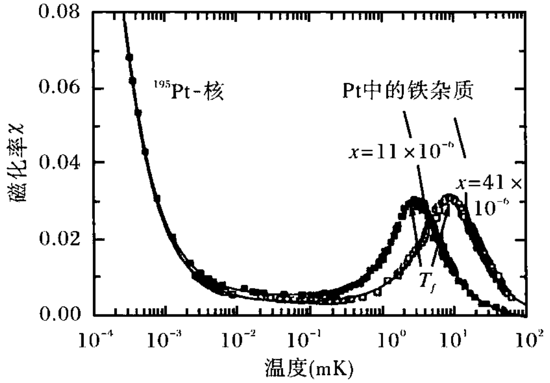


图 12.28　$PtFe_x$ 样品在 $B<0.05$ mT 下的交流磁化率与温度的关系

平衡,而 $T\leqslant 2\ \mu\text{K}$,给出的温度仅是 Pt 核的温度.核磁化率随温度的减小而增加,但直至 0.3 μK 未达到极大值.这意味着核有序转变要低于 0.3 μK.

铁磁杂质对核磁性质的影响首先是从 τ_2 依赖于杂质浓度 x 看出的,这表示在图 12.29 中.τ_2 的杂质效应是由杂质的电子磁矩引起的.我们从图中看出 τ_2 与温度无关,而与 $AnIn_2$ 的曲线作比较,说明 Pt 核的有序还远在 1 μK 以下,或许在 0.1 μK 范围.

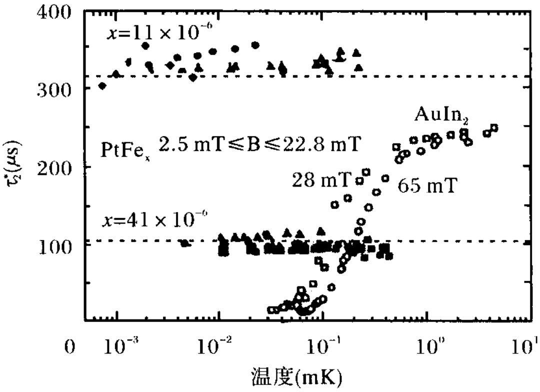


图 12.29 $AuIn_2$ 中的 ^{115}In 和 $^{195}Pt(PtFe_x)$ 的 τ_2 与温度的关系

实验上测出 Korringa 常数也与浓度有关,并与磁场强烈相关,从 30 mK · s 变到 4 mK · s.

虽然 NMR 和交流磁化率都强烈依赖于磁性杂质的浓度,但在整个被测温度范围,不偏离核顺磁体的行为.

样品的核热容量也与磁性杂质有关,这表明在图 12.30 中,当外磁场 $B_e=248$ mT,$T\leqslant 1$ mK 时与顺磁行为符合得很好.但在较高温度,比预期值大.在较低的外磁场下偏离更明显.从比热与杂质有关这一点可看出比热上的增加是由电子磁性杂质引起的.

样品中有两个局域的磁矩体系:^{195}Pt 核和电子磁性杂质.图中的实线代表 ^{195}Pt 核顺磁体在 $B=B_e$ 时的比热和样品的传导电子比热.而磁性杂质的比热要小于 $5\times10^{-5}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(41\times10^{-6})$ 和 $1.5\times10^{-5}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(11\times10^{-6})$,所以按以上考虑就无法解释实验数据.

作者为了解释实验结果提出了一个理论,认为磁性杂质将极化周围的传导电子,形成所谓的巨磁矩.核将经受到传导电子的极化,可以用一个相应的内场表示,它与离杂质的距离有关.这样计算得到的比热值在图中用虚线表示,符合得比较好.

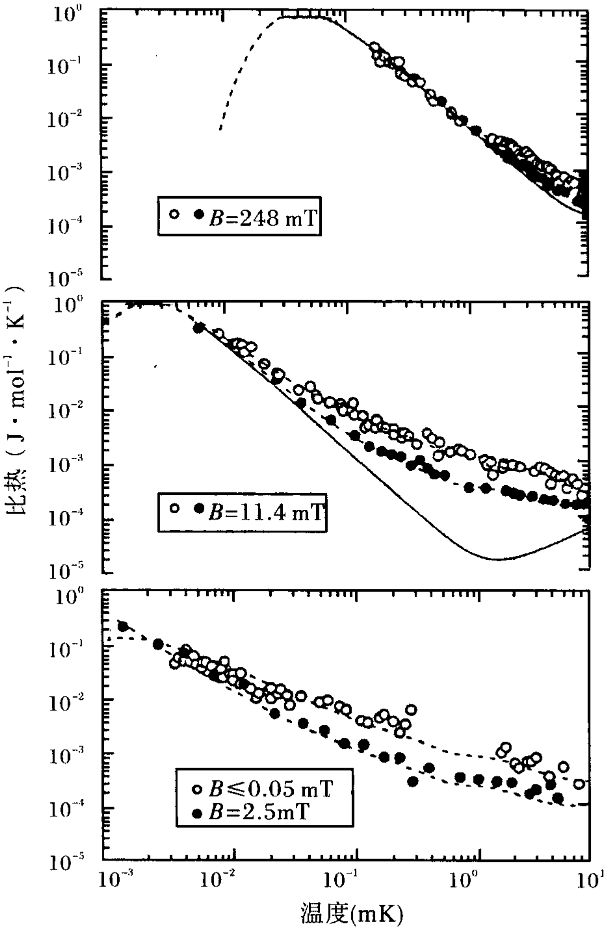


图 12.30　PtFe$_x$ 的比热

(○):$x=41\times10^{-6}$;(●):$x=11\times10^{-6}$.

研究核磁性与超导电性及电子磁性共存以及互相影响是很有意思的工作.随着极低温技术的进一步发展,必将有更多的体系可以做实验方面的工作.例如,研究核磁性与超导电性两个合作现象之间的相互影响,Tl 和 Al 是两个可供选择的对象.而要研究核磁性与电子磁性之间的相互影响,则 TiH_2 加磁性杂质,或 CuFe 和 AgFe 等体系都是很有意思的.

12.5.2 $PrNi_5$ 的核磁有序

Pr 和 Pr 的金属间化合物如 $PrNi_5$,$PrCu_6$,$PrIn_3$ 和 $PrBe_{13}$ 等等属于超精细增强的 Van Vleck 顺磁体.它们在低温下存在一个与温度无关的 Van Vleck 磁化率.在外磁场 B_e 中,对 Van Vleck 化合物中的稀土离子,相互作用可用下面的哈密顿量表示

$$H = H_{cf} - g_J\mu_B \boldsymbol{B}_e \cdot \sum_i \boldsymbol{J}_i - \frac{1}{2}\sum_{ij} J_{ij}^E \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{J}_j + A\sum_i \boldsymbol{J}_i \cdot \boldsymbol{I}_i - g_N\mu_N \boldsymbol{B}_e \cdot \sum_i \boldsymbol{I}_i + H_Q.$$

H_{cf}是晶场项,它单独产生一个电子的单一基态.第二项是电子的 Zeeman 项.在 $PrNi_5$ 中这两项当 $T<2$ K 时给出与温度无关的 Van Vleck 磁化率.第三项是电子磁矩之间通过间接交换作用的耦合项.它大时会产生电子体系的磁有序;它小时电子体系就不会由此项作用产生磁有序,但如果一个核自旋 I_i 和一个电子自旋J_i 通过超精细相互作用 AI_iJ_i 而互相耦合,此复合系统将出现超精细增强的核磁性.对 Pr^{3+},$A/k_B=52.5$ mK.这就是第四项的含义.最后两项分别为核的 Zeeman 项和核的电四极相互作用.

对核自旋系统的哈密顿可写成

$$H_N = -g_N\mu_N(1+K)\boldsymbol{B}_e \cdot \sum_i \boldsymbol{I}_i - \frac{1}{2}\sum_{ij} J_{ij}^N \boldsymbol{I}_i \cdot \boldsymbol{I}_j + H_{PQ} + H_Q.$$

式中,$1+K$ 是超精细增强因子,它由 Van Vleck 磁化率 χ 引起,$K=\chi A/g_J\mu_B g_N\mu_N$.交换作用参数 $J_{ij}^N = K^2 J_{ij}^E(g_N\mu_N/g_J\mu_B)^2$,它描述核磁矩通过电子的交换相互作用和超精细相互作用的间接交换相互作用.核磁有序是由此相互作用引起的.从 1K 以上的数据可得出 H_Q 项和赝四极项H_{PQ}可以忽略.

在小的外磁场下测量的 $PrNi_5$ 的比热表示在图 12.31 中[99].在零磁场下的比热曲线在 $T=0.40$ mK 出

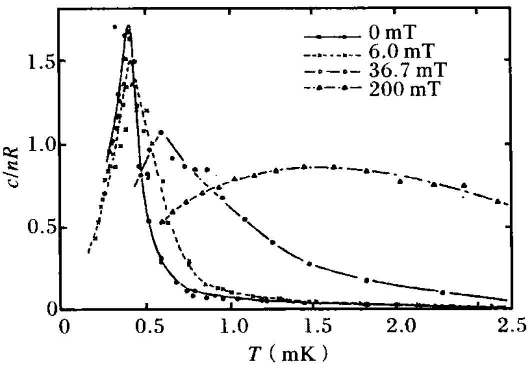


图 12.31 $PrNi_5$ 的核比热

零磁场下的自发核有序发生在 0.40 mK±0.02 mK

现一个尖峰,它表示核磁有序.随磁场很小的增加,峰减小且展宽移向较高温度.这表明是铁磁有序.

高磁场下测量的比热表示在图 12.32 中.测量的比热由几部分组成:一是 Schottky 比热,$c\propto T^{-2}$;第二项是与磁场无关的比热,$\Delta c/nR=1.4\times10^{-4}T^{-0.75}$.图

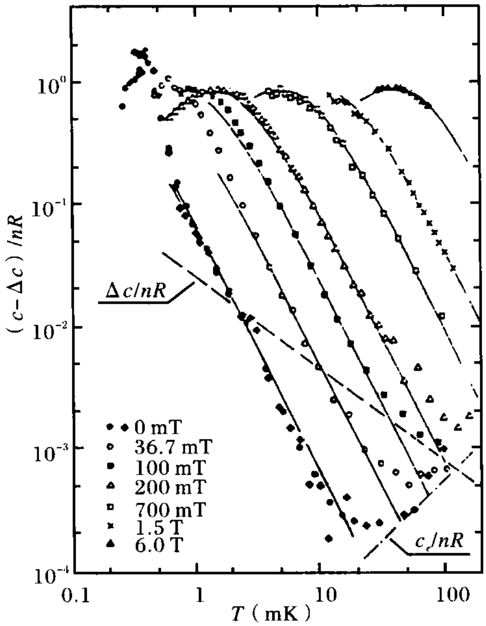


图 12.32 测量的核比热 c/nR 减去与场无关的项 $\Delta c/nR$ 在不同磁场下与温度的关系

中是减去了 $\Delta c/nR$ 的值.在磁场下,$c(x)\propto x^2(x<0.2)$,其中 $x=g_N\mu_N(1+K)B_{eff}/k_BT$.取$g_N=1.71$,在高场下 $B_{eff}=B_e$,可得到超精细增加因子 $1+K=12.2$,这与理论计算值 12.6 符合相当好.理论值从磁化率 χ,$K=\chi A/g_J\mu_Bg_N\mu_N$ 计算得到.在顺磁范围,对所有磁场用 Schottky 函数进行拟合,其中 B_{eff}作为自由参数,得到的结果在图中由实线表示.图中点划线给出的电子比热 $c_e/nR=5.9\times10^{-3}T$,是由$PrNi_5$和量热器的电子所贡献.实验中发现内场 B_i 并不是常数,在 $B_e=0$ 时,$B_i=18$ mT,然后随外场增加而增加.实验数据还可以得到其他物理量的信息.核的交换作用参数$\sum_j J_{ij}^N/k_B=0.20$ mK,被增强的核磁矩$\mu=0.027\mu_B$,这和计算值 $g_N\mu_N(1+K)I=0.028\mu_B$很一致,其中用 $I=\dfrac{5}{2}$,$1+K=12.2$. $\sum_j J_{ij}^E/k_B=1.0$K,得到分子场常数

$\lambda = \sum_j J_{ij}^{E} / N g_J^2 \mu_B^2 = 4.2.$

12.5.3　其他 Pr 化合物的核磁有序实验

$PrIn_3$ 具有 Cu_3Au 型结构，它的晶场劈裂比较大，$\Delta / k_B = 105K$，所以超精细增强因子比 $PrNi_5$ 小，$1 + K = 6.7$. 这样核自旋有序的温度将比 $PrNi_5$ 要低. 它可以用于 mK 以下温度的核制冷工质. 但 In 存在核四极相互作用，制冷的最低温度将受此限制.

在以前的核制冷实验中提出 In 有一个大的核四极相互作用 $h\nu_q = -230$ MHz，这里 $\nu_q = e^2 qQ$，eq 表示 In 位的电场梯度，Q 是 In 核的四极矩.

Karaki 等于 1996 年测量了 $PrIn_3$ 单晶的比热，温度达到 0.07 mK，观察到在 $T_C = 0.13$ mK，Pr 的核自旋有序，并存在一个 In 核四极相互作用引起的比热宽峰，实验测量值表示在图 12.33 中[100]. 图中较低温度的尖峰由 Pr 的核磁有序引起. 较高温度的平台是由 In 的四极相互作用产生的. In 核自旋 $I = \frac{9}{2}$. 四极相互作用为

$$H = \frac{h\nu_q}{4I(2I-1)}[3I_z^2 - I(I+1)],$$

用此式计算的比热在图中以实线表示，取 $h\nu_q = +228$ MHz，不是前人给出的负值（图中以虚线表示）.

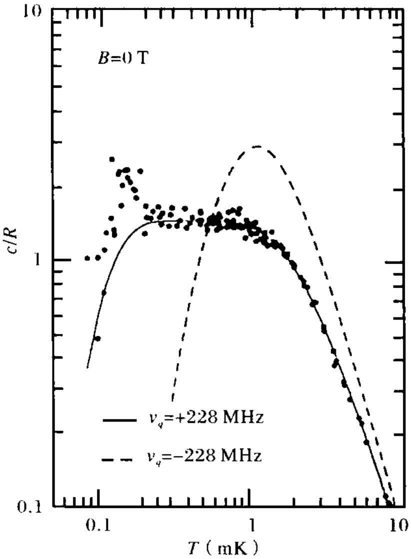


图 12.33　$PrIn_3$ 在零磁场下的比热

一个超精细增强的核自旋系统核磁有序的温度可用平均场近似估计

$$T_c = \frac{\lambda C_N (1+K)^2}{1 - \lambda\chi}.$$

其中，$\lambda = 2\sum_j J_{ij}^{E} / (g_J \mu_B)^2$，$C_N$ 是核磁矩的居里常数，$\chi = (2c^2/\Delta)(g_J \mu_B)^2$. 用各参量的值代入，$\mu_J = 0.2$，$\mu_N = 1.71$，$A/k_B = 52.5$ mK，$c = \sqrt{20/6}$，$T_c = 0.13$ mK，可得电子的交换相互作用 $\sum_j J_{ij}^{E} / k_B = 0.39$ K.

从实验值可得到 Pr 核自旋在 T_c 处的熵降为 $(S_\infty - S_c)/R = 0.41$，$S_\infty = R\ln 6$. 这与经典的 Heisenberg 模型计算得到的值 0.42 很一致，所以 $PrIn_3$ 用此模

型描述是合理的.这是因为 Pr 位有立方对称及核自旋大$\left(I=\frac{5}{2}\right)$的缘故.

$PrCu_6$ 在 1979 年就发现在 2.5 mK 发生核磁有序.最近 Akashi 等[101]测量了 $PrCu_6$ 高质量单晶的交流磁化率和磁化强度.交流磁化率的曲线在图 12.34 中给出.可以看到在 2 mK 附近发生核磁有序.高温部分的磁化率遵守居里-外斯定律,且得到 $\Theta=1$ mK($B=0$ T),表明有序态是铁磁的.但在有序态测量磁化强度时随温度下降有所减小,所以作者提出并不排除成角的铁磁结构.

$PrBe_{13}$的核磁有序实验是由 Moyland 等人做的[102].他们测量了 $PrBe_{13}$多晶样品的交流磁化率,实验曲线在图 12.35 中给出.核自旋自发磁有序的温度为 $T_N=0.4$ mK.核磁化率的高温数据遵守居里-外斯定律,得到 $\Theta=-2.2$ mK,这表明是反铁磁有序.

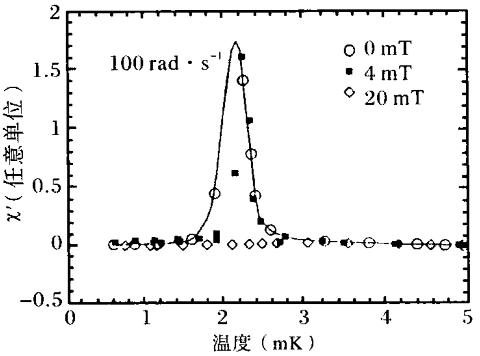


图 12.34　$PrCu_6$ 的交流磁化率与温度的关系

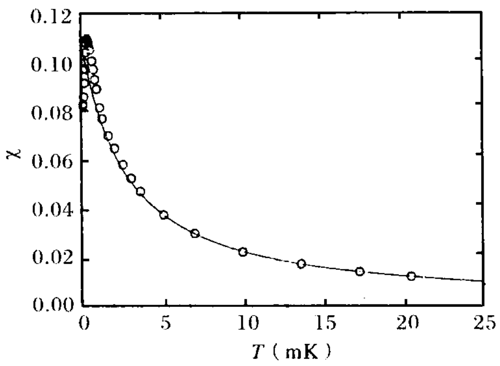


图 12.35　$PrBe_{13}$的核磁化率与温度的关系

参 考 文 献

[1] T. Kaneyoshi. Amorphous Magnetism. CRC Press, Inc. , 1984.

[2] J. M. Ziman. Principles of the Theory of Solids. Cambridge University Press, 1972.

[3] K. Binder, A. P. Young. Rev. Modern Physics, 58(1986), 801.

[4] R. W. Tustison. Solid State Commun. , 19(1976), 1075.

[5] S. F. Edwards and P. W. Anderson. J. Phys. , F5(1975), 965.

[6] R. G. Palmer and C. M. Pond. J. Phys. , F9(1979), 1979.

[7] S. F. Edwards and P. W. Anderson. J. Phys. , F5(1975), 965.

[8] V. Cannella, J. A. Mydosh, J. I. Budnick. J. Appl. Phys. , 42(1971), 1689.

[9] A. F. J. Morgownik and J. A. Mydosh. Phys. Rev. , B24(1981),5277.

[10] C. A. M. Mulder, A. J. van Duyneveldt and J. A. Mydosh. Phys. Rev. , B23 (1981), 1384.

[11] C. E. Violet and R. J. Borg. Phys. Rev. , 149(1965), 540.

[12] P. Monod, J. J. Prejean, B. Tissier. J. Appl. Phys. , 50(1979), 7324.

[13] J. A. Mydosh. Spin Glasses: an Experimental Introduction. Burgess Science Press, 1993.

[14] J. L. Tholenceand R. Tournier. J. Phys. , (Paris), 35(1974) C4,229.

[15] G. Eiselt, J. Kötzler, H. Maletta, D. Stauffer and K. Binder. Phys. Rev. , B19(1979), 2664.

[16] J. L. Tholence. Solid State Commun. 35(1980), 113.

[17] D. E. Murnick, A. T. Fiory, and W. J. Kossler. Phys. Rev. Lett. , 36(1976). , 100.

[18] Beyumann, Huang-Liu and Nac Laugllin. Random Magnetism and High-Temperture Superconductivity. World Scientific, 1994.

[19] E. Vincent, J. P. .Bouchaud, J. Hammann and E. Lefloch. Philosophical Magazine, B71 (1995), 489.

[20] P. Granberg, L Sandlund, P. Nordblad, P. Svedlindh, L. Lundgren. Phys. Rev. , B38 (1988), 7097.

[21] B. R. Coles, B. V. B. Sarkissian, and R. H. Taylor. Phil. Mag. , B37(1978), 489.

[22] K. A. Mirza and J. W. Loram, J. Phys, F: Met. Phys. , 15(1985), 439.

[23] Xu Weiming, W. Steiner. J. Magnetism and Magnetic Materials, 104 ～ 107 (1992), 2023.

[24] 徐未名. 物理学报,46(1997), 411.

[25] W. M. Xu, P. Zheng, Z. J. Chen, B. G. Shen. J. Magnetism and Magnetic Materials, 172(1997), 183.

[26] E. P. Wohlfarth. Ferromagnetic Materials, North-Holland Publishing Company, 1980.
[27] U. T. Höchli, P. Kofel, and M. Maglione. Phys. Rev., B32(1985), 4546.
[28] D. Hüser, M. J. F. M. Rewiersma, J. A. Mydosh, and G. J. Nieuwenhuys. Phys. Rev. Lett., 51(1983), 1290.
[29] H. Maltta, J. Appl. Phys., 53(1982), 2185.
[30] C. Rossel, Y. Maeno, and I. Morgenstern. Phys. Rev. Lett., 62(1989), 681.
[31] K. Biliakovic, J. C. Lasjaunias, and P. Monceu. Phys. Rev. Lett., 62(1989), 1512.
[32] H. Gutfreund. Physica, A 163(1990), 373.
[33] R. D. Young. in "Relaxation in Complex Systems and Related Topics". Plenum Press, New York 1990, P185.
[34] K. H. Fischer and J. A. Hertz. Spin Glass, Cambridge University Press, 1991.
[35] G. R. Stewart, Review of modern Physics, 56, (1984),755.
[36] U. Ranchschwalbe et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 47(1985),33.
[37] N. Tsujii et al, Physical Review Letters, 94(2005),057201.
[38] Y. Onuki et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials,63－64(1987),433.
[39] O. Yoshichika et al, J. Phys. Soc. Japan, 73(2004),769.
[40] S. Barth,et al, Physical Review Letters, 59(1987),2991.
[41] H. TsuJii, Physical Review Letters, 84(2000),5407.
[42] A. Amato, Review of Modern Physics, 69(1997),1119.
[43] S. Doniach et al, Physica,B91(1977),231.
[44] G. Zwicknagl et al, Physical Review, B68(2003)052508; P. Thalmeier, Eur. Phys. J. B27 (2002),29.
[45] F. Steglish et al, Physical Review Letters, 43(1979),1892.
[46] P. Gegenwart et al, Physical Review Letters, 81(1998),1501.
[47] G. F. Chen et al, Physical Review Letters, 97(2006),017005.
[48] J. L. Sarrao et al, J. Phys. Condens. matter, 15(2003),s2275.
[49] E. Bauer et al, Physical Review Letters, 92(2004),027003.
[50] G. R. Stewart et al, Physical Review Letters, 52(1984),679.
[51] F. E. Mason et al, Matematisk Fysiske Meddelelser, 45(1997),231.
[52] T. T. M. Palstra et al, Physical Review Letters, 55(1985),2727.
[53] M. Jaime et al, Physical Review Letters, 89(2002),287201.
[54] a,K. Zawa et al, Physical Review Letters,87(2001),057002.
b,H. Aoki et al, J of physics:Condens. Matter, 16(2004),L13.
[55] a,T. Moriya et al, Journal of Physical Society of Japan, 64(1995),960 .
b,S. Nakamura et al, Journal of Physical Society of Japan, 65(1996),4026.
N. D. Mathur etal, Nature 394(1998),39.

N. Sato et al, Journal of Physical Society of Japan, 66(1997),102981;

[56] F. Steglish, Physica B 359 - 361(2005),326.

[57] a,P. McHale et al, Physical Review B, 70(2004),014513.
b,N. Metoki et al, Physical Review Letters, 80(1998),5417.

[58] V. S. Zapf et al, Physical Review B, 65(2001),014506.

[59] S. Barth et al, Physical Review Letters, 59(1987),2991.

[60] S. A. M. Mentink et al, Physical Review Letters, 73(1994),1031.

[61] H. v. Lohneysen et al, Journal. of Physics:Condensed Matter, 8(1996),9689.

[62] H. v. Lohneysen et al. Physica B,230 - 232(1997),550.

[63] a.S. Gabani et al, Physical Review, B 67(2003),172406.
b,J. C. Cooley et al, Physical Review Letters, 74(1995),1629.

[64] T. Takabatake et al, Physical Review, B41(1990),9607.

[65] G. Gilat and G. Dolling. Phys. Letters, 8(1964), 304.

[66] J. B. Clement and E. H. Quinnell. Phys. Rev., 92(1953), 258.

[67] 黄昆,韩汝琦. 固体物理学,高等教育出版社,1988.

[68] H. M. Rosenberg. Low Temperature Solid State Physics, Oxford Press, 1963.

[69] M. J. Kelly. J. Non-Cryst. Solids, 18(1975), 55.

[70] S. Hunklinger: Ultrasonic Symposium Proceeding (IEEE, New York 1974), P493.

[71] E. S. R. Gopal. Specific Heat at Low Temperature. Plenum Press, New York, 1966.

[72] GöranGrimvall. J. Phys. Chem. Solids, 29(1968), 1221.

[73] T. Moriya. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.

[74] J. Takeuchi, Y. Masuda. J. Phys. Soc. Jpn., 46(1979), 468.

[75] A. H. Cooke. H. Mayer and W. P. Wolf, Proc, Roy. Soc., A237(1956), 404:29.

[76] J. H. Colwell, E. K. Gill and J. A. Morrison. J. Chem. Phys., 36(1962), 2223.

[77] J. W. Loram and Z. Chen. J. Phys. F: Met Phys., 13(1983), 1519.

[78] N. Kurti, F. N. Robinson, F. E. Simon and D. A. Spohr. Nature, 178(1956), 450.

[79] M Chapellier, M. Goldman, V. H. Chau and A. Abragam. CR Acad. Sci., 268(1969), 1530; A. Abragam and M. Goldman. Nuclear Magnetism: Order and Disorder, Oxford Press, 1982.

[80] A. S. Oja, X.-W. Wang and B. N. Harmon. Phys. Rev., B39(1989), 4009.

[81] D. S. 贝茨著. 金铎,冉启泽,曹烈兆译. 极低温(mK)技术概论. 中国科学技术大学出版社,1995.

[82] M. T. Huiku, T. A. Jyrkkiö, J. M. Kyynäräinen, M. T. Loponen, O. V. Lounasmaa and A. S. Oja. J. Low Temp. Phys., 62(1986), 433.

[83] M. T. Huiku, T. A. Tyrkkiö, M. T. Loponen. Phys. Rev. Lett., 50(1983), 1516.

[84] M. T. Huiku, T. A. Tyrkkiö, J. M. Kyynäräinen, A. S. Oja, O. V. Lounasmaa. Phys. Rev. Lett., 53(1984), 1692.

[85] P. Hakonen, O. V. Lounasmaa and A. S. Oja. J. of Magnetism and Magnetic Materials, 100(1991), 394.

[86] A. J. Annila, K. N. Clausen, P. -A. Lindgard, O. V. Lounasmaa, A. S. Oja, K. Siemensmeyer, M. Steiner, J. T. Tuoriniemi, H. Weinfurter. Phys. Rev. Lett., 64 (1990), 1421.

[87] L. H. Kjaldman, J. Kurkijarvi. Phys. Lett., A71(1979), 454.

[88] P. A. Lindgard. Phys. Rev. Lett., 61(1988), 629.

[89] H. E. Viertio, A. S. Oja. Phys. Rev., B42(1990), 6857.

[90] P. J. Hakonen, S. Yin, O. V. Lounasmaa. Phys. Rev. Lett., 64(1990), 2707.

[91] P. J. Hakonen, S. Yin, K. K. Nummila. Europhys. Lett., 15(1991), 677.

[92] P. J. Hakonen, K. K. Nummila, R. T. Vuorinen, O. V. Lounasmaa. Phys. Rev. Lett., 68(1992), 365.

[93] M. T. Heinila, A. S. Oja. Phys. Rev., B48(1993), 7227.

[94] K. K. Nummila. Czech. J. of Phys., 46(1996) Suppl. S6, 3271.

[95] J. T. Tuoriniemi, K. K. Nummila, R. T. Vuorinen, O. V. Lounasmaa, A. Metz, K. Siemensmeyer, M. Steiner, K. Lefmann, K. N. Clausen, F. B. Rasmussen. Phys. Rev. Lett., 75(1995), 3744.

[96] P. J. Hakonen, R. T. Vuorinen, J. E. Martikainen. Phys. Rev. Lett., 70 (1993), 2818.

[97] T. Herrmannsdörfer, P. Smeibidl, B. Schröder - Smeibidl, F. Pobell. Phys. Rev. Lett., 74(1995), 1665.

[98] F. Pobell, T. Herrmannsdorfer, S. Rehmann, W. Wendler. Czech. J. of Phys., 46 (1996) Suppl. S6, 3279.

[99] M. Kubota, H. R. Folle, ch. Buchal, R. M. Mueller, F. Pobell. Phys. Rev. Lett., 45 (1980), 1812.

[100] Y. Karaki, Y. Koike, M. Kubota, H. Ishimoto, Y. Onuki. Czech. J. of Phys., 46 (1996) Suppl. S4, 2209.

[101] A. Akashi, K, Kawabata, A. Matsubara, O. Ishihawa, T. Hata, T, Kodama, Y. Onuki. Czech. J. of Phys., 46(1996) Suppl. S4, 2211.

[102] P. L. Moyland, T. Lang, E. D. Adams, G. R. Stewart, Y. Takano. Czech. J. of Phys., 46(1996) Suppl. S4, 2199.

[General Information]
书名=低温物理学
作者=曹烈兆，阎守胜，陈兆甲编著
页数=462
SS号=12301772
DX号=
出版日期=2009.07
出版社=中国科学技术大学出版社